CHEMICAL LIBRARY
OCT 13 1920
UNIV. OF MICH.
OCT 18 1920
CHEMICAL LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK, R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCV. BAND, 2. HEFT

MIT 11 FIGUREN UND 22 TABELLEN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1920

Ausgegeben am 27. Juli 1920

Inhalt.

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. in Leipzig

Bisher erschienen vom

HANDBUCH DER RADIOLOGIE

Herausgegeben von

Dr. ERICH MARX

Professor an der Universität Leipzig

Band I: Die Ionisation der Gase von **J. S. Townsend** — **Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre** von **H. Geitel.** XVII und 706 Seiten. Mit 166 Figuren und Abbildungen im Text sowie zahlreichen Tabellen.
Geheftet M. 72.—; gebunden M. 80.—

Band II: Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen von **E. Rutherford.** X und 642 Seiten. Mit 121 Abbildungen und 5 Tafeln.
Geheftet M. 52.—; gebunden M. 60.—

Band III: Glimmentladung von Professor Dr. **E. Gehrcke** — **Die positive Säule** von Dr. **R. Seeliger** — **Die Lichtelektrizität** von Professor Dr. **Wilhelm Hallwachs.** Mit einem Anhang: **Entwicklung der Lichtelektrizität** von Januar 1914 bis Oktober 1915 von Professor Dr. **Erich Marx.** XXII und 618 Seiten. Mit 140 Figuren und Abbildungen im Text.
Geheftet M. 57.45; gebunden M. 65.—

Band IV: Kanalstrahlen von Professor Dr. **W. Wien** — **Lichtbogen** von Professor Dr. **A. Hagenbach** — **Glühelektroden** von Professor Dr. **O. W. Richardson** — **Flammenleitung** von Professor Dr. **E. Marx.** XXIV und 806 Seiten. Mit 422 Figuren und Abbildungen sowie 47 Tabellen im Text.
Geheftet M. 81.10; gebunden M. 89.—

Band V: Spezifische Ladung von **A. Bestelmeyer** — **Kathodenstrahlen** (Absorption und Reflexion) von **H. Starke** — **Röntgenstrahlen** von **E. Marx.** XVII und 710 Seiten. Mit 307 Figuren und Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie zahlreichen Tabellen. Geheftet M. 84.50; gebunden M. 92.—

In Vorbereitung befindet sich:

Band VI: Theorien der Radiologie von **P. Debye, A. Einstein, L. Föppl, H. A. Lorentz, G. Mie, E. Riecke †, A. Sommerfeld, P. Zeeman.**

Ausführliche Prospekte umsonst und portofrei

Zur Theorie des festen Aggregatzustandes.

Von

A. van der Werth.

(Eingegangen am 24. 1. 20.)

Die folgende Betrachtung ist in ihren Grundzügen rein physikalisch-mathematisch behandelt worden von Mie[1]), Grüneisen[2]), Nernst[3]), Nernst und Lindemann[4]), Planck[5]); eine gekürzte Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich in Nernst[6]) als Molekulartheorie des festen Aggregatzustandes. Nirgends ist jedoch versucht worden, die angestellten Erwägungen, die rein theoretischer, mathematisch-physikalischer Natur sind, ins Praktische zu übertragen, abgesehen von einer älteren Veröffentlichung von Fritz[7]). Im Gegensatz dazu ist diese Arbeit aus der Beobachtung entstanden, dass beim Giessen schmiedbare Legierungen lange rotglühend blieben, während spröde schnell erstarrten. Auf dieser Grundlage soll das Folgende mehr qualitativ in einfacher und übersichtlicher Weise auf die inneren Zusammenhänge der einzelnen Eigenschaften der Stoffe hindeuten, die bisher noch nicht genügend anschaulich geworden sind.

1. Der Grundgedanke.

In allen festen, kristallinischen Körpern beruht der feste Zusammenhang auf der Anziehung der Moleküle untereinander. Diese Kraft ist bei ihnen so gross, dass sie die Moleküle in ihrer gegenseitigen

[1]) Wied. Ann. 4, **11**, 687 (1903).
[2]) Wied. Ann. 4, **26**, 211.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 265 (1911).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 817 (1911).
[5]) „Thermodynamik" 3. Aufl., S. 125.
[6]) „Theoret. Chemie", 7. Aufl.
[7]) Monatsh. f. Chemie **13**, 743 (1892), s. a. Rudorf, „Period. System".

Lage zueinander festhält; sie wirkt allen Bestrebungen entgegen, die die Moleküle zu verschieben oder zu trennen suchen, was auf zwei Wegen stattfinden kann:

1. durch Temperaturerhöhung, wodurch der Körper zum Schmelzen und Sieden gebracht wird. Molekularkinetisch gesprochen besteht es in einer Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle, die man sich ja in festen Körpern um einen Ruhepunkt rotierend denkt, und der Bewegungsenergie der Atome im Molekül. Mit schneller werdender Rotation muss die Anziehung abnehmen; denn Umdrehungsgeschwindigkeit und Attraktion stehen in umgekehrtem Verhältnis zueinander,
2. durch äussere mechanische Energie, die den Körper zerreissen, zerbrechen, zerdrehen und zerstampfen will.

Diese beiden Bestrebungen stossen auf die gleiche Widerstandskraft des Körpers; sie tritt jedoch in verschiedenen Formen auf und wird deshalb auf verschiedene Art gemessen und bezeichnet. Wirkt sie der Temperaturerhöhung entgegen, so äussert sie sich als spezifische Wärme und bedeutet eine Wärmemenge in cal., die die Temperatur eines Gramms um 1^{0} erhöht. Die den mechanischen Einwirkungen widerstrebende Energieform hat noch keine einheitliche Bezeichnung erhalten, weil der einfache Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften eines Stoffes untereinander noch nicht klar erkannt und ausgesprochen worden ist. Man hat bis jetzt, je nach der Art des mechanischen Angriffs von einer bestimmten Widerstandsfähigkeit gegen Zug-, Druck-, Dreh- und Schlagbeanspruchung geredet, die jedoch alle auf einer einzigen Eigenschaft beruhen, die mechanische Festigkeit genannt werden soll. Sie ist zu definieren als das Vermögen eines Stoffes, mechanischen Einwirkungen zu widerstehen, die immer eine Trennung des inneren Zusammenhangs herbeiführen wollen. Das geeignetste Mass für diese Eigenschaft scheint der Elastizitätsmodul zu sein, der in vielen Messungen für die verschiedensten Stoffe bestimmt worden und besser als irgend eine andere Grösse ein Ausdruck für den Widerstand ist, den ein Körper gegen mechanische Einwirkungen leistet.

Demnach stehen spezifische Wärme und mechanische Festigkeit in einem nahen Verhältnis zueinander, da sie nur die verschiedenen Äusserungen derselben dem Körper innewohnenden Kraft der Molekularanziehung darstellen.

2. Vergleich der Metalle hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme und ihrer mechanischen Festigkeit.

Wenn spezifische Wärme und mechanische Festigkeit nur verschiedene Äusserungen der gleichen Kraft sind, so müssen die Stoffe mit grosser Festigkeit hohe spezifische Wärme besitzen, was durch folgende Zusammenstellung bestätigt wird, die sich vorläufig nur auf solche Metalle erstreckt, deren physikalische Konstanten in Landolt-Börnstein zu finden waren. Aus der Tabelle geht deutlich hervor, dass die mechanisch festesten Metalle Eisen, Nickel, Kobalt auch die höchste spezifische Wärme besitzen. Das abweichende Verhalten von Aluminium liegt in seinem auffallend kleinen Atomgewicht begründet. Auch Platin mit hohem Atomgewicht weicht ab, weil E gross, c klein ist, umgekehrt wie bei Aluminium.

Tabelle 1.

	Atomgewicht	Elastizitätsmodul	Spez. Wärme bei 0°
Nickel	58·68	23 950	0·1
Kobalt	58·97	ähnlich wie Nickel	0·103
Eisen	55·84	20 794	0·11
Platin	194	17 044	0·032
Kupfer	63·57	12 450	0·09
Palladium	106·7	9 709	0·059
Zink	63·37	8 734	0·093
Gold	197·2	8 131	0·0316
Silber	107·88	7 357	0·0544
Aluminium	27·1	7 200	0·19
Kadmium	112·4	7 070	0·054
Zinn	119·0	4 148	0·051
Wismuth	208·0	3 190	0·0303
Blei	207·1	1 803	0·03

3. Berechnung der Ausdehnungsarbeit.

Einen zahlenmässigen Beweis für die Übereinstimmung von spez. Wärme und mech. Festigkeit zu erbringen, gelang, indem aus beiden Grössen die Arbeit berechnet wurde, die einen Metallstab um den gleichen Betrag ausdehnt. Ist $s =$ spez. Gewicht in g/ccm, $c =$ spez. Wärme, $V =$ Volumen in ccm, so gibt

$$W = \frac{427}{1000} V \cdot s \cdot c (t - t_0) \tag{1}$$

in mkg die geleistete Arbeit an, die Schwingungs- oder Ausdehnungsarbeit genannt werden kann, da bei festen Stoffen die Kohäsionsarbeit

und die Arbeit gegen den äusseren Druck zu vernachlässigen sind. Beträgt die Länge bei $t_0°$ l cm, bei $t°$ $l + \lambda_1$ cm und ist der Wärmeausdehnungskoeffizient α, so ist

$$\lambda_1 = \alpha \cdot l(t - t_0) \tag{2}$$

die Verlängerung, die einer Erwärmung von $t_0°$ auf $t°$ entspricht, wobei die Wärmemenge W zugeführt wurde. Nach (2) ist

$$t - t_0 = \frac{\lambda_1}{\alpha \cdot l};$$

in (1) eingesetzt, ergibt sich

$$W = \frac{427}{1000} V \cdot s \cdot c \cdot \frac{\lambda_1}{\alpha \cdot l}. \tag{3}$$

Wird $\lambda_1 = 0{\cdot}01$ mm gesetzt, so berechnet sich

$$W_1 = \frac{427}{1000} V \cdot s \cdot c \frac{0{\cdot}01}{\alpha \cdot l}. \tag{4}$$

Diese Grösse heisst relative Ausdehnungsarbeit.

Andererseits ergibt sich aus dem Elastizitätsmodul E die Arbeit (A) = Kraft mal Weg zu:

$$A = E \cdot q \cdot \frac{\lambda}{l}, \tag{5}$$

worin q der Querschnitt, $\frac{\lambda}{l}$ die Verlängerung bedeutet. Bei Anwendung von (4) und (5) auf Aluminium berechnet sich

$$W_1 = \frac{427}{1000} \cdot \frac{100 \cdot 2{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}19 \cdot 0{\cdot}01}{0{\cdot}00002313 \cdot 1000} = 8{\cdot}05 \text{ mkg}$$

und

$$A = \frac{7200 \cdot 100 \cdot 0{\cdot}01}{1000} = 7{\cdot}2 \text{ mkg}.$$

Die spezifische Ausdehnungsarbeit wird geleistet, wenn die Körper sich um den Betrag ihres Ausdehnungskoeffizienten verlängern, die relative, wenn die Körper sich um den gleichen Betrag von $^1/_{100}$ mm ausdehnen. Die letztere gibt einen besseren Überblick über den Energieinhalt des Körpers. Die aus den Wärmedaten berechnete Energiemenge ist grösser als die aus dem Elastizitätsmodul abgeleitete; denn gegen Wärmezufuhr wirkt die ganze Widerstandskraft des Körpers, während mechanische Einwirkungen nur eine verhältnismässig kleine Schicht des Körpers stärker angreifen. Ordnet man die Metalle nach der Grösse ihrer Ausdehnungsarbeit in einer Reihe an, so ergeben die auf zwei Wegen berechneten Werte ungefähr das gleiche Bild:

Tabelle 2.

	Spezifisches Gewicht	Wärmeausdehnungskoeffizient (40°)	Spez. Ausdehnungsarbeit in kgm: a. spez. Wärme	a. Elastizitätsmodul:	Relative Ausdehnungsarbeit bei Verlängerung um $^1/_{100}$ mm a. spez. Wärme:	a. Elastizitätsmodul:
Aluminium .	2·6	0·00002713	18·50	16·67	8·05	7·20
Blei . . .	11·37	0·00002799	14·56	5·04	5·2	1·80
Kadmium .	8·64	0·00002470	19·92	17·45	8·07	7·07
Eisen . . .	7·86	0·00001182	33·9	24·58	31·25	20·8
Gold . . .	19·32	0·00001443	26·1	11·73	18·08	8·13
Kupfer . .	8·9	0·00001678	34·2	20·9	20·37	12·45
Natrium . .	0·978	0·00007200	1·21	—	0·168	—
Nickel. . .	8·93	0·00001279	38·0	30·65	29·7	23·95
Palladium .	11·4	0·00001176	28·75	11·42	24·45	9·71
Platin . . .	21·5	0·00000899	29·4	15·33	32·7	17·04
Silber . . .	10·5	0·00001921	24·4	14·14	12·7	7·36
Wismut . .	9·8	0·00001346	12·67	4·29	9·41	3·19
Zink . . .	7·1	0·00002918	28·2	25·48	9·67	8·73
Zinn . . .	7·29	0·00002239	15·88	9·28	7·1	4·15

Aus den Wärmedaten: *Pt*, *Fe*, *Ni*, *Pd*, *Cu*, *Au*, *Ag*, *Zn*, *Bi*, *Cd*, *Al*, *Sn*, *Pb*, *Na*.

Aus dem Elastizitätsmodul: *Ni*, *Fe*, *Pt*, *Cu*, *Pd*, *Zn*, *Au*, *Ag*, *Al*, *Cd*, *Sn*, *Bi*, *Pb*.

Es ist zu beachten, dass für die Berechnungen die verschiedenartigsten Messungen benutzt werden mussten, dass die Extrapolationsfehler sehr gross werden und deshalb nur ungefähre Vergleichswerte erwartet werden konnten.

4. Temperaturkoeffizient der mechanischen Festigkeit und die spezifische Wärme.

Die mechanische Festigkeit nimmt kontinuierlich mit Erhöhung der Temperatur ab bis zur Verflüssigung und Verdampfung des Stoffes, weil Temperaturerhöhung raschere Rotation und deshalb Verminderung der Attraktion bewirkt. Im absoluten Nullpunkt, bei dem keine Rotation angenommen wird, müsste die mechanische Festigkeit ein Maximum erreichen. Ihr Temperaturkoeffizient ist demnach negativ. Entgegengesetzt verhält sich die spezifische Wärme, die mit der Temperatur wächst und im absoluten Nullpunkt Null werden soll. Das verschiedene Verhalten der Temperaturkoeffizienten zweier Eigenschaften, die nach dem Vorhergehenden in engstem Zusammenhang miteinander

stehen sollen, widerspricht durchaus nicht der Gleichung $W_1 = k \cdot E$, die der einfachste Ausdruck des vorhergehenden Paragraphen darstellt.

Bei Einsetzung des Wertes von W_1 aus (4) wird

$$\frac{V \cdot s \cdot c}{a \cdot l} = k \cdot E \tag{6}$$

erhalten.

$$Vsc = k \cdot E \cdot a \cdot l$$

$$Vs = \text{Masse} = M$$

$$Mc = kE \cdot a \cdot l$$

$$M\frac{dc}{dt} = k\left(E\frac{da}{dt} + \frac{dE}{dt}\right). \tag{7}$$

Es kann also sehr wohl $\frac{dc}{dt}$ positiv und $\frac{dE}{dt}$ negativ sein; die Gleichung bleibt doch bestehen, da $\frac{da}{dt}$ positiv ist, d. h. da der Wärmeausdehnungskoeffizient mit der Temperatur wächst.

5. Berechnung der mechanischen Festigkeit aus Wärmedaten.

Mechanische Festigkeit ist direkt proportional dem Atomgewicht, weil letzteres die Grösse der Massenanziehung bedingt. Da aber die schwersten Elemente durchaus nicht die festesten sind, müssen noch andere Faktoren mitbestimmend für die Festigkeit sein, die in der Natur der Stoffe begründet liegen und die durch folgende Überlegung in Zahlenwerten festgelegt werden sollen. Als einwandfreies Mass für die Festigkeit hatte sich die Ausdehnungsarbeit W_1 ergeben, so dass die Beziehung $W_1 = x \cdot AG$ berechtigt scheint. Es gilt

$$x = \frac{W_1}{AG} = \frac{427\, M \cdot c\, 0{\cdot}01}{1000 \cdot AG \cdot a}$$

oder allgemein

$$x = k' \cdot \frac{c \cdot s}{a \cdot AG} \cdot$$

Die Reihenfolge der Metalle nach ihren x-Werten entspricht im allgemeinen einer solchen nach ihrem Elastizitätsmodul. Nur Aluminium, Gold und Zink fallen aus der Reihe heraus. Im engen Zusammenhang mit der Festigkeit steht nun noch der Schmelzpunkt, weil er die Temperatur ist, bei der sich Molekularattraktion und Rotation die Wage halten oder bei der die Schwingungsradien der Atome um ihre Ruhelage ihrem gegenseitigen Abstand voneinander gleich

werden. Führt man ihn derart in die Gleichung ein, dass $K = x \cdot T_s$ gesetzt wird, (T_s = absolute Schmelztemperatur), und ordnet dann die Metalle nach ihren K-Werten, so stimmt diese Anordnung recht genau überein mit der Reihenfolge ihrer Elastizitätsmodulen.

K-Werte: *Na, Sb, Pb, Bi, Sn, Cd, Zn, Au, Ag, Al, Pt, Pd, Cu, Ni, Fe.*

Elastizitätsmodul: *Pb, Bi, Sn, Cd, Al, Ag, Au, Zn, Pd, Cu, Pt, Fe, Ni.*

Tabelle 3.

	Relative Ausdehnungsarbeit in kg	Atomgewicht	x	Absoluter Schmelzpunkt	K
Eisen	31·25	55·84	0·56	1 873	1048·0
Nickel	29·07	58·68	0·495	1 753	868·0
Kupfer. . . .	20·37	63·57	0·32	1 337	428·5
Palladium. . .	24·45	106·7	0·229	1 859	426·0
Platin	32·7	195·2	0·168	2 033	341·0
Aluminium . .	8·05	27·1	0·297	930	276·0
Silber	12·7	107·88	0·114	1 233	145·2
Gold	18·08	197·2	0·091	1 336	122·5
Zink	9·67	65·37	0·147	692	102·4
Kadmium. . .	8·07	112·4	0·072	593	42·5
Zinn	7·1	119·0	0·06	505	30·15
Wismut . . .	9·41	208·0	0·046	540	24·44
Blei.	5·2	207·1	0·025	598	15·1
Antimon . . .	1·215	120·2	0·01	898	9·09
Natrium . . .	0·168	23·0	0·0073	368	2·69

Massenanziehung bedingt demnach zum kleinsten Teil die mechanische Festigkeit; der zweite durch x oder besser durch K ausgedrückte Faktor ist ausschlaggebend: ihm ist die mechanische Festigkeit direkt proportional. Darum ist es möglich, durch Berechnung des K-Wertes nur aus Wärmedaten den Grad der mechanischen Festigkeit eines Stoffes zu bestimmen, wie an einem Beispiel im folgenden Paragraphen gezeigt wird.

Eine Prüfung des Vorhergehenden gestattet, die Beziehung

$$\alpha = k \cdot \frac{c \cdot AG}{Ts} \text{ [1]} \qquad \frac{Ts}{AG} = k \cdot \frac{c}{\alpha}$$

kombiniert mit

$$K = k' \cdot \frac{c \cdot s \cdot Ts}{\alpha \cdot AG}; \qquad \frac{Ts}{AG} = K \cdot k' \frac{\alpha}{c \cdot s}$$

[1] Mie und Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 830 (1911).

wird erhalten

$$k \cdot \frac{c}{\alpha} = K \cdot k' \cdot \frac{\alpha}{c \cdot s}$$

oder

$$K = k'' \left(\frac{c}{\alpha}\right)^2 \cdot s.$$

Tabelle 4.

	$\left(\frac{c}{1000\,\alpha}\right)$	$\left(\frac{c}{1000\,\alpha}\right)^2$	$\left(\frac{c}{1000\,\alpha}\right)^2 \cdot s$	k''
Aluminium . .	8·21	67·4	175·3	1·575
Blei	1·07	1·15	13·06	1·155
Kadmium . . .	1·76	3·1	26·8	1·585
Eisen	9·3	8·65	680	1·543
Gold	2·19	4·8	92·8	1·315
Kupfer . . .	5·36	28·8	257	1·665
Natrium . . .	4·8	16·6	16·2	0·166
Nickel	7·82	61·2	545	1·592
Palladium . .	5·01	25·2	287	1·485
Platin	3·56	12·7	273	1·25
Silber	2·83	8·03	81·3	1·675
Wismut . . .	2·3	5·3	51·9	0·472
Zink	3·19	10·2	72·5	1·41
Zinn	2·28	5·2	37·0	0·84

Bis auf Natrium, Wismut und Zinn stimmen die berechneten Zahlen für k'' gut überein.

6. Berechnung des K-Wertes von Wolfram.

Die Streitfrage, ob Wolfram ein festes und zugleich zähes Metall ist, kann durch Berechnung des K-Wertes leicht gelöst werden. Die benutzten physikalischen Konstanten stammen von C. G. Fink[1]: Dichte 19·3—21·4 (20·3), Schmelzpunkt 3177°, Wärmeausdehnungskoeffizient $4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, spezifische Wärme 0·0358. Die spezifische Ausdehnungsarbeit ist

$$\frac{2030 \cdot 0{\cdot}0358 \cdot 427}{1000} = 31{\cdot}1 \text{ kg},$$

die relative

$$\frac{31{\cdot}1 \cdot 100000}{0{\cdot}0000043} = 72{\cdot}2 \text{ kg}$$

und

$$K = \frac{249000}{184} = 1350.$$

---

1) Chem. Zentralbl. I, 1149 (1913).

Also ist Wolfram ein Metall mit der allergrössten Festigkeit und es liegt nur an der Herstellungsart, dass es so spröde erhalten wird. Analog lässt sich für sämtliche Metalle, sofern nur ihre Wärmekonstanten (Schmelzpunkt, Ausdehnung und spezifische Wärme) und ihr spezifisches Gewicht *gegeben sind, die mechanische Festigkeit bestimmen.*

7. Ausdehnung der Betrachtungen auf die Metalloide.

Es lag nahe, die vorhergehenden Betrachtungen auf kristalline Metalloide zu übertragen, soweit Zahlen dafür vorhanden sind, wobei sich nichts Besonderes ergab. Die wenigen K-Werte, die berechnet wurden, sind sehr klein. Der hohe Wert von Silizium spricht für die Einordnung dieses Elementes unter die Metalle.

Tabelle 5.

	Atomgewicht	spez. Wärme	Elastizität	spez. Gewicht	absoluter Schmelzpunkt	Wärme-ausdehnungs-Koeffizient	spezifische Ausdehnung	relative Arbeit	Schmelz-arbeit	K
Bor . . .	11	0·2518	spröde	2·57	—	—	2·76	—	—	—
Jod . . .	126·9	0·0541	„	4·95	386	—	1·145	—	—	—
Graphit .	12	0·1604	„	2·3	—	0·00000786	3·69	4·7	—	—
Diamant.	12	0·1128	„	3·52	—	0·00000118	3·97	33·7	—	—
Phosphor	31·4	0·202	„	1·83	317·2	0·00001253	1·58	0·126	39·9	1·27
Schwefel.	32·07	0·163	„	2·07	388	0·00004567	1·44	0·316	122·5	3·82
Silicium .	28·3	0·1833	„	2·39	1573	0·00000763	1·87	2·45	386·0	136·5
Selen . .	79·2	0·084	„	4·8	490	0·00003680	1·72	0·468	229·3	2·9

8. Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität und mechanische Festigkeit.

8. Auch zwischen der Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität und der mechanischen Festigkeit besteht ein naher Zusammenhang. Zwar ist es nicht gelungen, eine rechnerische Beziehung zwischen beiden aufzustellen, doch sei ein kurzer Hinweis auf die dort herrschende Gesetzmässigkeit gestattet. Die grösste Leitfähigkeit besitzen die Stoffe, die mittleren Schmelzpunkt, mittlere Festigkeit haben wie Gold, Kupfer, Silber, es folgen die mit kleinem Schmelzpunkt und geringer Festigkeit wie Zink, Zinn, Kadmium, Magnesium, Natrium und dann solche mit hohem Schmelzpunkt und grosser Festigkeit wie Eisen, Nickel, Platin. Demnach ist die Leitfähigkeit nicht allein abhängig von möglichst festem Zusammenhang der Moleküle. Ein Übermass daran ist

schädlich für sie, weil die Wärmebewegung dadurch zu starke Hemmung erleidet. Die weitere Folge davon, kompakte, dichte Lagerung (spez. Gewicht), verzögert ihrerseits die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen. Die Stoffe mit dem besten Leitvermögen sind solche, die bei innigem Zusammenhang der Moleküle diesen doch noch einen bestimmten Spielraum zur Bewegung lassen, was sich an ihrem Schmelzpunkt zeigt. Mechanische Festigkeit und Schmelzpunkt bestimmen demnach das Leitvermögen.

9. Zusammenfassung.

Spezifische Wärme und mechanische Festigkeit eines Stoffes stehen im engen Zusammenhang. Beide beruhen auf der Molekularattraktion und messen den Widerstand, mit dem sich ein Stoff gegen Trennungsversuche wehrt. Der Widerstand kann aus dem Elastizitätsmodul und ebenso aus spezifischer Wärme und Wärmeausdehnung berechnet werden und wird als „Ausdehnungsarbeit" bezeichnet. Durch Aufnahme der Schmelztemperatur und des Atomgewichtes in diese Beziehung sind für die verschiedensten Metalle Verhältniszahlen berechnet worden, aus denen sich die mechanische Festigkeit schätzen lässt. Die Methode gestattet also aus reinen Wärmedaten qualitative Schlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Stoffe zu ziehen.

Vorstehende Abhandlung wurde im Sommer 1918 im Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt geschrieben.

Herrn Professor Wöhler und besonders Herrn Geheimrat Schering bin ich für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, und für freundliche Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Die statistische Bedeutung der thermodynamischen Funktionen.

Von

Karl F. Herzfeld.

(Eingegangen am 5. 3. 20.)

Einleitung.

Heute ist wohl die Auffassung fast unbestritten, dass die thermodynamischen Sätze ihrem eigentlichen Sinn nach statistisch sind.

Die gedanklichen Grundlagen der statistischen Mechanik liegen nun in zahlreichen Untersuchungen vor. In diesen wird erstens vom Standpunkt der klassischen Mechanik gezeigt, dass statistische Systeme Eigenschaften besitzen, wie sie die Thermodynamik von wirklichen Körpern aussagt, und dass sich Funktionen angeben lassen, die der Entropie usw. analog sind. Zweitens wird untersucht, wie sich die Quantentheorie in die Überlegungen einführen lässt.

Eine andere Gruppe von Arbeiten wendet die statistische Methode an, um aus angenommenen Eigenschaften der Einzelteilchen in speziellen Problemen die spezifische Wärme u. ä. zu berechnen.

Wir wollen hier auf die grundlegenden Fragen nicht kritisch eingehen, sondern einige thermodynamische Formeln möglichst allgemein und anschaulich darstellen, wobei sich für die statistische Bedeutung des chemischen Potentials bei Gleichgewichten auch vielleicht sachlich Neues ergeben wird.

Wir leiten erst kurz die bekannten statistischen Formeln ab[1], ohne auf alle prinzipiellen Schwierigkeiten einzugehen.

---

[1]) Im teilweisen Anschluss an P. Ehrenfest, Physik. Zeitschr. **15**, 657, 1914; A. Smekal, Physik. Zeitschr. **19**, 7, 137, 200, 1918.

Wir betrachten ein System aus N gleichen Massenpunkten oder Freiheitsgraden. Dieselben sollen untereinander nur lose gekoppelt sein, d. h. die Gesamtenergie soll die Summe von Einzelenergien sein, deren jede nur von dem Zustand eines einzelnen Teilchens und von äusseren Parametern abhängt, während die gegenseitige Energie nichts beitragen soll. Diese äusseren Parameter a_r sollen alle Grössen enthalten, die den Zustand des Systems von aussen her bestimmen (hierher gehört also die Lage eines Stempels, der ein Gasvolumen abschliesst oder der auf einen festen Körper drückt, oder die Stärke eines magnetischen Feldes usw., nicht aber die Temperatur).

Wir denken uns nun das Gesamtvolumen in Volumelemente geteilt, die wir irgendwie fortlaufend numerieren und die so gross sind, dass in jedem noch viele Teilchen liegen. Der Ort eines Teilchens soll dann durch seine Elementennummer m angegeben werden, während die Stellung innerhalb des Elements nicht berücksichtigt wird. Als zweite Grösse, die das Teilchen charakterisiert, wählen wir seine Energie, aber auch hier geben wir im allgemeinen nicht den genauen Wert an (dies kann nur durch die Quantentheorie ermöglicht werden), sondern wir fassen die Energiewerte, die das Teilchen im Volumelement m annehmen kann, zu fortlaufend gezählten Abschnitten[1]) mit den Mittelwerten E_{mn} zusammen. Diese Mittelwerte hängen natürlich von den Zahlen m und n, sonst aber nur noch von den Parametern a_r ab. So ist bei einem Planckschen Resonator $E_n = nh\nu$ und hängt durch ν von dem äusseren Druck ab, bei einem Gas haben wir die Wirkung des Stempels dadurch einzuführen, dass die Abstossungskräfte beim Stoss auf den Stempel und damit die potentielle Energie der Moleküle, die nahe dem Stempel sind, unendlich wird.

Der Zustand eines Teilchens ist also durch die Zahlen m, n und die a_r bestimmt. Die apriorische Wahrscheinlichkeit dafür, dass einem Teilchen die beiden Zahlen mn zukommen, ohne Rücksicht darauf, dass das Gesamtsystem eine bestimmte Energie oder ein bestimmtes Volumen hat, sei $A\,G_{mn}$, oder da es nur auf die relativen Werte ankommt, G_{mn}. Wenn dem Gesamtsystem keine Energiebeschränkung auferlegt wäre (d. h. physikalisch, wenn es unendlich hohe Temperatur hätte), wäre die wahrscheinlichste Verteilung der Teilchen durch die G_{mn} gegeben. Für einen Planckschen Resonator z. B. sind alle $G_{mn} = h$, für ein ganz freies Gasmolekül

[1]) Die Wahl dieser Abschnitte ist mit Rücksicht auf die Quantentheorie vorzunehmen, sie können sich eventuell auch auf einzelne Punkte zusammenziehen.

$$(m)^3 \Delta V_m \int\limits_{\frac{m}{2}(u^2+v^2+w^2)=E_m-\frac{1}{2}\Delta E}^{\frac{m}{2}(u^2+v^2+w^2)=E_n+\frac{1}{2}\Delta E} du\,dv\,dw = 2\pi \sqrt{(2m)^3}\sqrt{E_n}\,\Delta E\,\Delta V_m,$$

da wir alle Geschwindigkeitsrichtungen zusammenfassen. Dieses „Gewicht“ G_{mn} soll ebenso wie E_{mn} unabhängig davon sein, wieviel anderen Teilchen noch das gleiche Zahlenpaar zukommt. Damit beschränken wir uns auf Gase, verdünnte Lösungen und reine kondensierte Stoffe.

Die Verteilung proportional G_{mn} ist aber nur dann die wahrscheinlichste, wenn die Gesamtenergie unbeschränkt ist. Wir wollen nun ableiten, welche Wahrscheinlichkeit bei gegebener Gesamtenergie die wahrscheinlichste wird; wir werden in diesem Abschnitt zeigen, dass sich die Teilchen proportional

$$G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{RT}}$$

verteilen. Die aus dieser Formel sich ergebenden Folgerungen für die freie und Gesamtenergie sowie für die chemischen Gleichgewichte sollen dann in § 2 und 3 anschaulich diskutiert werden. Um ganz allgemein die Verteilungswahrscheinlichkeit einer Verteilung zu berechnen, bei welcher NP_{mn} Teilchen die Zahlen m, n haben, wollen wir zuerst danach fragen, wie wahrscheinlich es ist, dass dies bestimmte NP_{mn} Teilchen sind. Dafür erhalten wir[1])

$$\prod_{m,n}\left(G_{mn}{}^{NP_{mn}}\right).$$

Nun ist es aber für den Zustand des Gesamtsystems (Makrozustand) gleichgültig, welche Teilchen in einem bestimmten Volumelement sitzen und die Energie E_{mn} haben, es kommt nur darauf an, wieviele es sind. Man kann nun den gleichen Makrozustand, d. h. die gleiche Verteilung, durch eine Reihe von Vertauschungen der Teilchen untereinander realisieren, wobei immer ebensoviel Teilchen die Zahlen mn haben, aber stets andere individuelle Teilchen.

Die Zahl dieser Vertauschungen ist

$$\frac{N!}{\Pi(NP_{mn}!)}.$$

---

[1]) Das Π bedeutet, dass das Produkt aller Grössen mit den laufenden Indizes mn zu bilden ist.

Die (relative) Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung, bei welcher also NP_{mn} Teilchen die Energie E_{mn} haben und im Volumelement n sitzen, ist daher

$$W = \frac{N!}{\prod\limits_{m,n}(NP_{m,n}!)} \cdot \prod_{m,n}\left(G_{mn}^{\;NP_{m,n}}\right).$$

Wir haben nun diejenige Verteilung zu suchen, bei welcher W möglichst gross wird. Natürlich ist die Gesamtzahl der Teilchen gegeben

$$N = {}_{m,n}\sum NP_{mn}. \tag{1}$$

Wir dürfen aber zum Vergleich beim Aussuchen nur diejenigen Verteilungen heranziehen, die die vorgegebene Energie des Gesamtsystems ergeben; tun wir das nicht, so erhalten wir wie erwähnt $P_{mn} = AG_{mn}$, und diese Verteilumg würde unendlich hoher Temperatur entsprechen. Wir haben also als weitere Nebenbedingung

$$U = NE = \sum E_{mn} NP_{mn} \tag{2}$$

einzuführen. Dass es überhaupt einen Sinn hat, die wahrscheinlichste Verteilung zu suchen, rührt daher, dass, wie die nähere Rechnung[1]) zeigt, diese wahrscheinlichste Verteilung sogar weitaus wahrscheinlicher ist als alle anderen zusammengenommen so dass man bei der Bildung von Mittelwerten nur mit ihr zu rechnen braucht.

Zur bequemeren Rechnung bildet man den Logarithmus von W und benutzt die Stirlingsche Annäherungsformel $N! \sim N^N e^{-N}$

$$\left.\begin{aligned} \lg W &= -\left(\sum_{m,n} NP_{mn} \lg \frac{NP_{mn}}{G_{mn}} - \sum_{m,n} NP_{m,n}\right) + N \lg N - N \\ &= -N \sum P_{mn} \lg \frac{P_{mn}}{G_{m,n}}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Zur Bildung des Maximums bildet man einzeln die Variationen der rechten Seiten von (1), (2), (3), multipliziert (1) mit $\frac{\psi}{\Theta}$, (2) mit $\frac{1}{\Theta}$, addiert und setzt das Ganze gleich Null. ψ und Θ sind noch unbekannte, von m und n unabhängige Funktionen, die nachträglich durch Einsetzen der gefundenen $P_{m,n}$ in (1) und (2) bestimmt werden.

Das ergibt

$$_{mn}\sum \left(\lg \frac{P_{mn}}{G_{mn}} + \frac{E_{mn}}{\Theta} - \frac{\psi}{\Theta}\right) \delta P_{mn} = 0. \tag{4}$$

---

1) K. F. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **15**, 785, 1914.

Wenn die Energieabschnitte und Volumelemente richtig gewählt sind, kann man den Variationen δP_{mn} völlig unabhängig voneinander beliebige Werte geben. Dann kann (4) nur dann erfüllt sein, wenn der Klammerausdruck für jedes m, n einzeln Null ist. Nennen wir die so gefundenen P_{mn}, die der wahrscheinlichsten Verteilung entsprechen, w_{mn}, so ist

$$w_{mn} = G_{mn} e^{\frac{\psi - E_{mn}}{\Theta}}. \tag{5}$$

Zur Bestimmung von ψ und Θ hat man die Gleichungen (1) und (2), die nach Einsetzen von (5) und einiger Umformung lauten:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \sum_{m,n} G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{\Theta}} \tag{6}$$

$$E = {}_{mn}\sum E_{mn} G_{mn} e^{\frac{\psi - E_{mn}}{\Theta}} = -\Theta^2 \frac{\partial}{\Theta} \frac{\psi}{\Theta}. \tag{7}$$

Für das Beispiel des Planckschen Resonators lauten diese beiden Formeln

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \sum_0^\infty h e^{-\frac{nh\nu}{\Theta}} = \frac{h}{1 - e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}}$$

$$E = \sum nh\nu \cdot h e^{-\frac{nh\nu}{\Theta}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}}{h} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1} = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} - \lg\left(\frac{h}{1 - e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}}\right)$$

für das ideale Gas

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int dV \cdot 2\pi \sqrt{(2m)^3} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{\Theta}} \sqrt{E}\, dE = V \cdot \sqrt{\Theta^3} \cdot \sqrt{(2\pi m)^3}$$

$$E = \frac{\int dV\, 2\pi \sqrt{2m^3} \int_0^\infty E e^{-\frac{E}{\Theta}} \sqrt{E}\, dE}{\int dV\, 2\pi \sqrt{(2m)^3} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{\Theta}} \sqrt{E}\, dE} = \frac{3}{2}\Theta = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(-\frac{3}{2} \lg \Theta\right).$$

Der Zustand des Gesamtsystems ist also durch die äusseren Parameter a_r, die die Grössen E_{mn} bestimmen, und den „Modul" Θ festgelegt[1]).

Nun nehmen wir zwei Systeme, die verschiedene äussere Parameter und daher verschiedene E_{mn} und verschiedene Energie haben, sich aber jedes für sich in der wahrscheinlichsten Verteilung befinden, so dass

$$w'_{mn} = G_{mn} e^{\frac{\psi' - E'_{mn}}{\Theta'}}$$

$$w''_{mn} = G_{mn} e^{\frac{\psi'' - E''_{mn}}{\Theta''}} .$$

Vereinigen wir jetzt die beiden zu einem System (aber unter Aufrechterhaltung der Unterschiede der E' und E'')[2]), so ist das neue System im Moment der Vereinigung nur dann im wahrscheinlichsten Zustand, wie eine ganz analoge Rechnung zeigt, wenn Θ' und Θ'' gleich sind. Zwei beliebige Systeme, die verschiedenen äusseren Kräften unterworfen sind, sind also nur dann im Gleichgewicht, d. h. gleichen ihre Energien nicht aus, wenn sie das gleiche Θ haben. Das ist aber die Definition der Temperatur, Θ ist eine Funktion der Temperatur allein; welche Funktion, hängt von der experimentell angenommenen Temperaturskala ab. Zu deren Untersuchung wollen wir nun mit unserem System Änderungen vornehmen und die zugeführte Wärme untersuchen. Die Kraft, die ein Teilchen einer Änderung des Parameters a_r entgegensetzt, ist allgemein, wenn e seine Energie, ausgedrückt in seinen Koordinaten, Geschwindigkeiten und den a_r ist, $-\frac{\partial e}{\partial a_r}$. Die Kraft, die alle Teilchen der gleichen Energie ausüben, ist $-\frac{\partial e}{\partial a_r} N w_{mn}$; das ist im „klassischen Fall" direkt ausrechenbar, im Quantenfall ist es auch durch $-\frac{\partial E_m}{\partial a_r} N w_{mn}$ ersetzbar[3]). Das Beispiel des Planck-

[1]) Der Grund für den Einfluss der mittleren Energie auf die Verteilung ist folgender. Wenn ein bestimmtes Teilchen eine relativ grosse Energie hat, bleibt für die anderen Teilchen nur mehr wenig übrig. Die Zahl der möglichen Verteilungen für diese anderen Teilchen ist daher stark herabgesetzt. So ergibt sich die Seltenheit der grossen E_{mn}-Werte, die desto seltener sind, je kleiner die Gesamtenergie und damit Θ wird.

[2]) Es seien z. B. zwei feste Körper unter verschiedenem Druck, also bei verschiedenem ν ihrer Planckschen Resonatoren.

[3]) N. Bohr, D. Kgl. Danske Vid. Skrifter, Nat. og. Math. Afd. 8 Raekke IV, S. 27, 47 (1918); sowie eine noch nicht veröffentlichte Untersuchung von A. Smekal. Für die Mitteilung dieses Resultates bin ich Herrn Dr. Smekal zu grossem Dank verpflichtet; siehe auch J. M. Burgers, Diss., Leiden 1917, S. 251 f.

schen Resonators zeigt das. Hier ist $e = \frac{m}{2}(\dot{q}^2 + \nu^2 q^2)$. Wir wollen die Kraft berechnen, die einer Änderung von ν entgegenwirkt. Diese ist $-\frac{\partial e}{\partial \nu} = -mq^2\nu$. Der Mittelwert hiervon ist $-m\overline{q^2}\nu$. Nun ist der Mittelwert der potentiellen Energie gleich dem der kinetischen gleich der halben Energie, also $\frac{m}{2}\overline{q^2}\nu^2 = \frac{e}{2}$, daher

$$-\overline{\frac{\partial e}{\partial \nu}} = -m\overline{q^2}\nu = -\frac{e}{\nu}.$$

Andererseits ist $E_n = nh\nu$,

$$-\frac{\partial E_n}{\partial \nu} = -nh = -\frac{E_n}{\nu},$$

also tatsächlich $= -\overline{\frac{\partial e}{\partial \nu}}$.

Die Gesamtkraft erhält man durch Summation über alle Teilchen

$$A_r = -N \sum \frac{\partial E_{mn}}{\partial a_r} w_{mn}. \tag{8}$$

Bei einer Änderung von a_r um δa_r wird eine äussere Arbeit zugeführt

$$\delta A = -A_r \delta a_r = N \sum w_{mn} \frac{\partial E_{mn}}{\partial a_r} \delta a_r = N \sum_{m,n} w_{mn} \delta E_{mn}. \tag{8a}$$

Bilden wir andererseits aus (6) ψ und differenzieren nach a_r bei festgehaltenem Θ, so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial a_r}(\psi)_\Theta = -\frac{\partial}{\partial a_r}\Theta \lg \sum\left(G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{\Theta}}\right) = \Theta \frac{\sum G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{\Theta}} \frac{1}{\Theta}\frac{\partial E_{mn}}{\partial a_r}}{\sum G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{\Theta}}}$$

$$= \sum_{m,n} G_{mn} e^{\frac{\psi - E_{mn}}{\Theta}} \frac{\partial E_{mn}}{\partial a_r} = \sum_{m,n} w_{mn} \frac{\partial E_{mn}}{\partial a_r}.$$

Der Vergleich mit (8) ergibt

$$\frac{\partial}{\partial a_r}(N\psi)_\Theta = -A_r. \tag{9}$$

Da Θ nur von der Temperatur, nicht von a_r abhängt, bedeutet festgehaltenes Θ auch konstantes T, also

$$N\frac{\partial}{\partial a_r}(\psi)_T = -A_r, \quad N\delta\psi_T = \delta A. \tag{9a}$$

Nun ist dies aber die Definitionsgleichung für die freie Energie, die ja so definiert ist, dass bei isothermen Vorgängen ihre Änderung gleich der äusseren Arbeit ist. $N\psi$ ist also als freie Energie erkannt[1]).

Und nun können wir als Charakteristik unserer üblichen Temperaturskala etwa die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung benutzen, die sich folgendermassen schreiben lässt

$$E = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{\psi}{T}.$$

Dann ergibt der Vergleich mit (7)

$$\Theta = kT.$$

Wir wollen nun noch die zugeführte Wärme bei einer beliebigen Änderung unseres Systems berechnen. Die Änderung der Gesamtenergie folgt aus (2)

$$N\delta E = N\delta\left(\sum E_{mn}w_{mn}\right) = N\sum w_{mn}\delta E_{mn} + N\sum E_{mn}\delta w_{mn} \tag{10}$$

das erste Glied ist nach (8a) die äussere Arbeit δA, folglich muss das zweite Glied die zugeführte Wärme sein,

$$\delta Q = N\sum_{m,n} E_{mn}\delta w_{mn}. \tag{11}$$

Zur näheren Veranschaulichung wollen wir uns einen Raum konstruieren (μ-Raum), in welchem wir uns eine Anzahl Zellen denken, die mit den Zahlen mn der Reihe nach bezeichnet sind. Die Grösse einer Zelle mit den Zahlen mn sei G_{mn}. Das Verhalten unseres Systems veranschaulichen wir uns nun durch das Verhalten von N „Bildpunkten" im μ-Raum. Wenn ein wirkliches Teilchen im Volumelement m sitzt und die Energie E_{mn} hat, so soll der ihm entsprechende Bildpunkt in der Zelle mn sitzen. Beim Eintritt in die Zelle soll er die Arbeit E_{mn} leisten. Um die richtige Verteilung zu erhalten, d. h. damit die Zahl der Bildpunkte in den zwei Zellen mn und $m'n'$ sich wie

$$G_{mn}e^{-\frac{E_{mn}}{RT}} : G_{m'n'}e^{-\frac{E_{m'n'}}{RT}}$$

---

1) Wäre $\frac{\partial^2\psi}{\partial a\,\partial T} = 0$, so müsste man den Beweis etwas ändern.

verhält, ist es nur nötig, die Bildpunkte als Atome eines idealen Gases aufzufassen. Dann verteilen sie sich in der angegebenen Weise (diese entspricht ja der Barometerformel).

Unser Gesamtsystem braucht dabei durchaus nicht einheitlich zu sein. Es können z. B. einem Teil der Werte G_{mn}, E_{mn} der feste Zustand, einem anderen Teil der gasförmige Zustand unserer Teilchen, oder dem einen Teil freie, dem andern chemisch gebundene Atome entsprechen. Demgemäss wird man auch die Zellen im μ-Raum in Gruppen zusammenfassen.

Wir wollen nun in unserem Bilde die thermischen Grössen diskutieren.

I. Äussere Arbeit und zugeführte Wärme.

Wenn wir mit unserem System irgendeine Veränderung vornehmen, so geschieht zweierlei: Erstens ändert sich die Energie der einzelnen Zelle (da die E_{mn} sich mit den äusseren Parametern a_r ändern). Zu dieser Energieänderung wird die äussere Arbeit verwendet nach Gleichung (8a). Die Energieänderung $\frac{\partial E_{mn}}{\partial a}\delta a$ am einzelnen Teilchen ist natürlich temperaturunabhängig, da sie aber für Teilchen in verschiedenen Zellen im allgemeinen verschieden ist, und die Verteilung der Teilchen über die Zellen von T abhängt, hängt auch die Gesamtarbeit gewöhnlich von T ab.

Nun wird aber nach der Änderung die Verteilung nicht mehr diejenige sein, die der grössten Wahrscheinlichkeit bei der neuen Energie entspricht, denn es ist ja noch $w_{mn} \sim e^{-\frac{E_{mn}}{RT}}$, während es jetzt

$$\sim e^{\frac{-E_{mn}-\frac{\partial E_{mn}}{\partial a}\delta a}{RT}}$$

sein sollte. Es müssen daher Umordnungen der Teilchen eintreten[1]). Wenn aber Teilchen aus einer Zelle in die andere treten, bedeutet das Energieänderungen (da ein Teilchen beim Übertritt von mn nach $m'n'$ die Arbeit $E_{m'n'} - E_{mn}$ leisten muss). Soll die Temperatur erhalten bleiben, so müssen die Energieänderungen durch zu- oder abgeführte Wärme geliefert werden. Das zeigt auch Formel (11), nach

[1]) Die Umordnungen treten bei unendlich langsamer Veränderung natürlich von selbst ein, da stets Gleichgewicht, also wahrscheinlichste Verteilung herrschen soll.

der die zugeführte Wärme von den Umordnungen δw herrührt. Sie ist die Umwandlungswärme der Gase in den verschiedenen Zellen.

Die Temperaturabhängigkeit der Energie kommt folgendermassen zustande: Sei E_0 die kleinste vorkommende Energie. Dann sammeln sich bei $T = 0$ alle Bildpunkte in der zu E_0 gehörigen Zelle, weil die Wahrscheinlichkeit der anderen Zellen

$$\frac{G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{RT}}}{G_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}} = \frac{G_{mn}}{G_0} e^{-\frac{E_m - E_0}{RT}}$$

für immer kleinere T sehr stark (infolge des Exponenten) abnimmt. Daher ist für $T = 0$ die Gesamtenergie $E_0 N$. Je höher die Temperatur steigt, desto grösser wird die Wahrscheinlichkeit der Zellen mit grösserer Energie, es steigt daher auch die Gesamtenergie

$$E_0 N + N \sum_{m,n} (E_{m,n} - E_0) w_{m,n} = E_0 N + \int_0^T \gamma_v dT,$$

wo γ die spezifische Wärme bedeutet. Haben wir den Fall zweier nebeneinander bestehender Zustände, also nach S. 147 zweier Gruppen von Zellen, so wollen wir eine Umwandlung betrachten. In den beiden Gruppen seien die kleinsten vorkommenden Energiewerte E_0 und E'_0. Beim absoluten Nullpunkt haben, wie erwähnt, alle Bildpunkte die gleiche Energie E_0 bzw. E'_0, sie treten bei der Umwandlung direkt aus der einen Zelle in die andere, die Wärmetönung ist $(E'_0 - E_0)N$. Würde bei höheren Temperaturen die Umwandlung so vor sich gehen, dass aus jeder Zelle mit der Energie E_{mn} die Teilchen in eine Zelle eintreten könnten, für deren Energie gerade gelten würde

$$E'_{mn} - E_{mn} = E'_0 - E_0,$$

so wäre die Wärmetönung temperaturunabhängig, da jedem Teilchen die Wärmetönung $E'_0 - E_0$ entsprechen würde, gleichgültig aus welcher Zelle es kommt. Die Bedingung dafür ist ausser der schon angeschriebenen, die sich auch

$$E'_{mn} - E'_0 = E_{mn} - E_0$$

schreiben lässt, die, dass sich die Teilchen auch nach der Umsetzung in der wahrscheinlichsten Verteilung befinden. Hierzu gehört ausser der früheren Gleichung noch $G_{mn} = G'_{mn}$. Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, dann ist aber die spezifische Wärme von Ausgangs-

und Endprodukt gleich, und dann gibt auch die Thermodynamik eine von T unabhängige Wärmetönung. Ist die Bedingung nicht erfüllt, so tritt zu der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt noch die Wärme hinzu, die von den verschiedenen Energiedifferenzen der anderen Zellen herrührt, nämlich

$$N\left[\sum_{m,n'} (E'_{mn} - E'_0)\, w'_{mn} - \sum_{m,n} (E_{m,n} - E_0)\, w_{mn}\right] = \int_0^T (\gamma'_v - \gamma_v)\, dT.$$

Man sieht weiter sofort, wie bei Gültigkeit des Nernstschen Theorems (d. h. wenn nach der Quantentheorie $E_{mn} - E_0$ endlich ist) beim absoluten Nullpunkt äussere Arbeit (= Änderung der freien Energie) und Änderung der Gesamtenergie nebst ihren Ableitungen zusammenfallen, weil alles in den Zellen kleinster Energie sitzt, und daher keine Umordnungen und keine Wärme auftritt.

II. Chemische Gleichgewichte. Chemisches Potential.

Bei verdünnten Gasen und Lösungen ist die Zahl der Volumelemente durch $\frac{V}{\Omega}$ gegeben, wenn Ω die Grösse der Volumelemente ist. Diese Zahl ist von der Zahl der Teilchen N unabhängig. Bei den reinen Kristallen dagegen liegt in jedem Element stets eine bestimmte Teilchenzahl, die Zahl der Volumelemente ist eine feste Grösse AN.

In den beiden Fällen, ideales Gas und Lösung sind die Energiewerte von den Volumelementen unabhängig, d. h. $G_{mn} = G_{m'n} = G_n$, $E_{mn} = E_{m'n} = E_n$, die Summation über die m ist einfach eine Multiplikation mit der Zahl der Volumelemente.

Zur Behandlung der Gleichgewichte benutzen wir nun „Probezellen“ mit der Energie 0. Sie sollen gleichzeitig als Vergleichszelle, auf die die G bezogen sind, dienen. Setzen wir eine solche Probezelle (die natürlich klein genug sein muss, um das System nicht zu stören), an das zu untersuchende System an, so werden im Gleichgewicht soviel Bildpunkte in die Probezelle treten, als dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten entspricht. Sei ihre Zahl Z, so ist

$$\frac{Z}{N} = \frac{1}{\sum_{m,n} G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{\Theta}}}, \tag{12}$$

d. h. wenn das System ein Gas oder eine Lösung ist

$$Z = \frac{N}{V \sum_n \frac{G_n}{\Omega} e^{-\frac{E_n}{RT}}} = \frac{C}{\sum G'_n e^{-\frac{E_n}{RT}}} \tag{13}$$

($C =$ Volumkonzentration), bei festen Körpern

$$Z = \frac{N}{AN \sum G_n e^{-\frac{E_n}{RT}}} = \frac{1}{\sum G'_n e^{-\frac{E_n}{RT}}}. \tag{14}$$

Kommt nun ein zweites System mit der Probezelle in Verbindung, so wird nur dann Gleichgewicht herrschen, wenn es in die Probezelle ebensoviel Teilchen (der gleichen Art) entsenden würde, wie das erste, sonst würde ja durch die Probezelle ein Ausgleichsstrom gehen.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet also

$$\sum_{m,n} G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{RT}} = \sum_{m,n} G'_{mn} e^{-\frac{E'_{mn}}{RT}}.$$

Handelt es sich um die Umsetzung $A + B \rightleftarrows AB$, so muss die Zahl der möglichen Kombinationen zwischen A und B in der Probezelle gleich der Teilchenzahl von AB sein, also

$$Z_A \cdot Z_B = Z_{AB}.$$

An der bisherigen Ableitung sieht man deutlich, warum die „aktive Masse" des reinen kondensierten Stoffes konstant ist. Es liegt daran, dass die Zahl der Volumzellen bei gegebener Teilchenzahl fest ist, während bei Gasen und Lösungen ihre Grösse fest ist, ihre Zahl aber nicht, weshalb die Σ mit dem Volum steigt. Welche Bedeutung hat nun die Summe thermodynamisch?

Sie ist gleich der freien Energie, bezogen auf ein Mol, oder da wir beim Ansetzen der Probezellen die Zellenzahl nicht ändern, also bei konstantem Volumen arbeiten[1]) dem Logarithmus des Gibbsschen Potentials μ dividiert durch RT, also dem Planckschen $\lg - \frac{\partial \Phi}{\partial m}$.

[1]) Bei reinen kondensierten Stoffen ändert sich das Volumen, da deren Moleküle ihre Zellen beim Verdampfen sozusagen mitnehmen. Es ist daher die Grösse pV' (V' Molekularvolum des kondensierten Stoffes) vernachlässigt, doch ist diese Vernachlässigung in den thermodynamischen Formeln ebenfalls üblich. Genauer wäre in diesem Fall (und überhaupt bei konstantem Druck) folgendermassen zu rechnen: Man denke sich das System mit einer idealen elastischen Hülle umgeben, die den Druck p ausübt. Dann ist zur Energie des Systems die potentielle Energie der Hülle pv dazu zu rechnen, und

Wir erkennen nun die Bedeutung der spezifischen Wärmen in Gleichgewichten, wo sie in der Form

$$-\frac{1}{T}\left(\int_0^T \gamma\, dT - T\int_0^T \frac{\gamma}{T}\, dT\right)$$

auftreten, was sich bei Gültigkeit des Nernstschen Theorems in

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \gamma\, dT$$

verwandeln lässt. Wäre nur die Zelle kleinster Energie vorhanden, so wäre das „Gesamtgewicht" des μ-Raumes des Stoffes $Ve^{-\frac{E_0}{RT}}G_0$, bzw. $e^{-\frac{E_0}{RT}}G_0$. Das ist bei genügend tiefen Temperaturen der Fall. Bei höheren Temperaturen tragen die Zellen mit grösseren Energiewerten relativ immer mehr bei, das Gesamtgewicht des Körpers mit der grösseren spezifischen Wärme wird grösser und damit bei einem Gase auch seine Konzentration.

Die Summe über die höheren Glieder

$$1+\sum_{n=1}\frac{G_n}{G_0}e^{-\frac{E_n-E_0}{RT}}$$

---

beim Aufsuchen der wahrscheinlichsten Verteilung diese Gesamtenergie konstant zu setzen. An Stelle von (3) tritt (3a)

$$E+pv=\sum N w_{mn}\left(E_{nm}+\frac{pv}{N}\right)$$

als konstant zu haltende Grösse. Die weitere Rechnung ist ganz unverändert, nur steht überall statt E: $E+pv$, statt E_{nm}: $E_{nm}+\frac{pv}{N}$. An Stelle von ψ schreiben wir ζ, für das (6a)

$$e^{-\frac{\zeta}{\theta}}=\sum G_{mn}e^{-\frac{E_{mn}+p\frac{V}{N}}{RT}}$$

gilt. Es ist also $\zeta=\psi+pV$ das „zweite thermodynamische Potential". Die Überlegungen bleiben unverändert, nur ist jeder Zelle die Energie $E_{nm}+\frac{pv}{N}$ zuzuschreiben, wobei der zweite Summand der auf ein Molekül entfallende Teil der potentiellen Energie der Hülle ist. Das „Gesamtgewicht" lautet jetzt

$$\sum G_{mn}e^{-\frac{E_{mn}+\frac{pV}{N}}{RT}}=e^{-\frac{\zeta}{RT}}$$

und ζ wird wieder gleich dem chemischen Potential, aber bei konstantem Druck.

entspricht genau dem thermodynamisch gefolgerten Integral, denn es ist ja

$$\int_0^T \gamma dT = \frac{\sum (E_n - E_0) G_n e^{-\frac{E_n - E_0}{RT}}}{\sum G_n e^{-\frac{E_n - E_0}{RT}}} \quad \text{und} \quad e^{-\frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \gamma dT}$$

wird die verlangte Summe. Zugleich sieht man, wie ΔG_0 bzw. $\frac{G_0}{\Omega}$, das Element des Phasenraumes, mit der Entropiekonstante und dem Nernstschen Theorem zusammenhängt, sowie, dass im klassischen Fall die Überlegungen für $T = 0$ geändert werden müssen, weil die grossen Zellen zu ungenau sind. Bei grossen T kommt die Zellenteilung im Gebiet der kleinen n nicht in Betracht, sondern nur das Gesamtvolumen ΣG (Nernstsche konventionelle chemische Konstante).

Ähnliche Ableitungen der Gleichgewichtsbedingungen sind schon öfters gemacht worden, aber mehr vom Standpunkt der Vergleichung der thermodynamischen und statistischen Rechnungsresultate[1]). Hierher gehört auch O. Sterns[2]) Beweis, dass die relative Wahrscheinlichkeit jeder Isomeren eines Mischkristalls proportional $e^{-\frac{\psi_1}{RT}}$ ist[3]).

Es ist auch die Ansicht ausgesprochen worden[1]), dass die Zahl der in der Zeiteinheit aus einem Zustand in den andern übergehenden Teilchen durch $e^{\frac{\mu}{RT}}$ gegeben ist. Wir wissen, dass diese Grösse dem „Gesamtgewicht" und damit der Zahl der Bildpunkte (bei vorgegebener Punktzahl der Probezelle) proportional ist; die Annahme wird also dann richtig sein, wenn die Übertrittsgeschwindigkeit aller Bildpunkte in die andere Zellengruppe für alle Zellen die gleiche ist.

III. Eine Phase mit unbekannten Eigenschaften.

Sind die Eigenschaften einer Zellengruppe unbekannt, so kann man ihr Gesamtgewicht zusammenfassen ohne es in Zellen zu zerlegen, und hat dann als Gleichgewichtsformel

---

[1]) I. D. van der Waals, Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amst. III, 205 (1895); Z. I. de Langen, Diss., Groningen 1907; Ph. Kohnstamm und F. E. C. Scheffer, Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amst. XIX, 878; Ph. Kohnstamm, Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amst. XIX, 864 (1911).

[2]) Ann. d. Physik 49, 123 (1916).

[3]) Anm. bei der Korr. Siehe auch M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 49 (1920).

$$\frac{1}{\sum\sum G_{mn} e^{-\frac{E_{mn}}{RT}}} = e^{\frac{\mu}{RT}}$$

also wenn z. B. die bekannte Gruppe die Eigenschaften eines Gases hat

$$\frac{C}{\sum G_n e^{-\frac{E_n}{RT}}} = e^{-\frac{\mu}{RT}} \quad \text{oder} \quad C = e^{\frac{\mu}{RT}} \sum G_n e^{-\frac{E_n}{RT}}. \tag{15}$$

Bei einem „klassischen“ Gas tritt an Stelle der Summe ein dreifaches Integral und man erhält

$$C = KT^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{RT}},$$

welchen Ausdruck v. Laue[1]) in seinen Arbeiten über Glühelektronen benutzt. Durch Spezialisierung des unbestimmt gelassenen μ (d. h. indem man die Zellenteilung der unbekannten Phase und daher ihre spezifische Wärme angibt) kann man andere Ausdrücke erhalten, z. B. den von Richardson, wenn man auch den Elektronen im festen Körper die Eigenschaften eines idealen Gases (und konstante oder wie $e^{-\frac{a}{T}}$ sich ändernde Dichte) zuschreibt.

Ähnlich steht es bei der Nernstschen Formel

$$C = C_0 e^{-\frac{nE\varphi}{RT}},$$

wo der elektrische Teil der Arbeit allein explizit angeschrieben ist.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Ableitung der nötigen statistischen Formeln wird der Unterschied zwischen äusserer Arbeit und zugeführter Wärme anschaulich gedeutet und die Temperaturabhängigkeit der Gesamtenergie besprochen. Mit denselben Hilfsmitteln werden die Gleichgewichtsformeln untersucht und die statistische Bedeutung des chemischen Potentials angegeben. Dies wird dann auf Formeln v. Laues angewandt.

[1]) Jahrb. f. Rad. u. El. 15, 205, 257 (1918).

Ulrich Dührings Gesetz der druckgleichen Siedetemperaturen.

Der Nullpunkt der Verdampfung.

Von

C. v. Rechenberg.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 3. 20.)

Das von Ulrich Dühring[1]) 1877 gefundene Gesetz lautet:

„Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgendeinen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkt gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgendeinen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende Vielfache voneinander.“

In Buchstaben: Sind t_1 und t_2 die Siedetemperaturen einer Substanz bei den Drucken p_1 und p_2, ϑ_1 und ϑ_2 die denselben Drucken entsprechenden Siedetemperaturen einer anderen Substanz, so ist

$$\frac{t_1 - t_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} = q = \text{konstant} \quad \text{oder} \quad t_1 - t_2 = q\,(\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Das Dühringsche Gesetz hat seiner Zeit mehrfache Polemik hervorgerufen und eigentlich mehr Abweisung als Zustimmung erfahren. Es gilt jetzt als eine interessante, für die Interpolation in

---

[1]) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, 1. Folge, Leipzig 1878, S. 73; 2. Folge, 1886, S. 115; U. Dühring, Wied. Ann. **11**, 163 (1880); **52**, 556 (1894); ferner Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 492 (1894); **16**, 186 (1895); **29**, 730 (1899).

vielen Fällen auch brauchbare, in anderen Fällen aber nicht genügend genaue Regel, die keineswegs den Anspruch erheben darf, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen. Durch die bekannte Regel von Ramsay-Young ist es jetzt in den Hintergrund getreten.

Ich möchte im Folgenden nachweisen, dass es sich in der Tat um ein Naturgesetz handelt und nicht um eine empirische Interpolationsformel, das richtig angewandt, vollkommen genaue Resultate liefert, vorausgesetzt natürlich, dass die jeweilig zugrunde liegenden Siedepunktsbeobachtungen oder Dampfdruckbestimmungen genügend genau sind. Das Gesetz ist praktisch vorzüglich brauchbar, weil mit seiner Hilfe aus zwei nicht zu naheliegenden Bestimmungen die ganze Kurve bequem und genau konstruiert werden kann. Richtiger als durch irgendeine Interpolationsformel lassen sich Siedepunkts- oder Dampfdruckbestimmungen von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern befreien, wenn wenigstens drei Beobachtungen bei verschiedenen Drucken vorliegen. Es ist aber auch theoretisch interessant, weil es einen Einblick in den molekularen Aufbau einer flüssigen oder festen Aggregatform gewährt.

Es konnte erklärlicher Weise nicht volle Anerkennung gewinnen, weil Dühring selbst sein in Wirklichkeit ausgezeichnetes Gesetz in mehrfacher sogar wesentlicher Weise irrtümlich dargelegt und angewendet hat. Es ist nämlich gleich den Gasgesetzen ein Grenzgesetz, das nur dann in strengster Form gilt, wenn keine chemische Dissoziation, sondern nur ein Zerfall des flüssigen oder festen Molekülmassenkomplexes in Dampfmoleküle vorliegt, und zwar nur in Einzelmoleküle, nicht in Polymolekel oder ein Gemisch von Einzelmolekeln und Polymolekeln.

Ich habe die gesamte Literatur der Dampfdruck- und Siedepunktsbestimmungen auf das Dühringsche Gesetz hin geprüft und, nachdem sich ergab, dass es anwendbar ist, alle Kurven, soweit es angängig war, nach diesem Gesetz berechnet. Die entscheidende Probe war, ob die druckgleichen Siedepunkte der betreffenden Substanz und der Vergleichssubstanz in den Schnittpunkten ihrer Senkrechten in einem Diagramm auf einer Geraden liegen.

Als Vergleichssubstanz wählte ich zuerst Wasser, und als ich fand, dass die Dampfdruckkurven von verhältnismässig nur wenigen Substanzen mit der des Wassers gleichartig sind, einen Kohlenwasserstoff und zwar *n*-Hexan, das von S. Young sehr genau untersucht ist. So wurde jede Substanz, es waren gegen 480 Verbindungen, mit Wasser und mit *n*-Hexan verglichen.

Das Ergebnis war, dass die meisten Kurven mit der Hexankurve gleichartig waren, einzelne mit der Wasserkurve, und schliesslich einige weder mit der Hexankurve oder Wasserkurve noch unter sich gleichartig waren. Die beistehenden Diagramme (Fig. 1, 2 und 3) veranschaulichen das Gesagte an drei Flüssigkeiten. In jedem Diagramm sind auf der Ordinate die Siedetemperaturen der zu untersuchenden

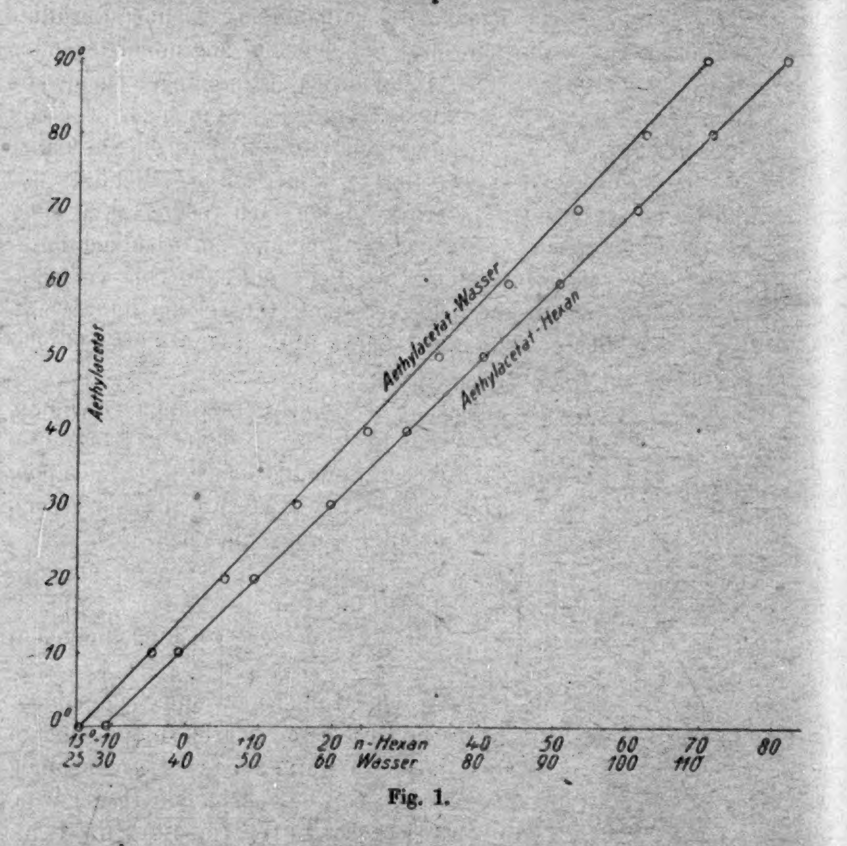


Fig. 1.

Flüssigkeit, und auf der Abszisse die Temperaturen von Hexan und Wasser aufgetragen. Die Schnittpunkte der Siedetemperaturen von Äthylacetat (Fig. 1) oder Hexamethylen (Fig. 2) oder *n*-Propylalkohol (Fig. 3) mit den druckgleichen Siedetemperaturen der beiden Vergleichsflüssigkeiten Hexan und Wasser liegen entweder auf einer Geraden oder abseits von ihr in einer Kurve. Bei dem kleinen Format der Zeichnungen sind die Abweichungen von der Geraden eben erkennbar.

Jede Abweichung von dem reinen Verdampfungsvorgange, sei es infolge Änderung der chemischen Beschaffenheit des flüssigen oder festen Molekülkomplexes während der Verdampfung, sei es infolge einer andersartigen Zusammensetzung des Dampfes, als sie dem Dampfe der Vergleichsflüssigkeit eigen ist, macht das Gesetz unanwendbar. Es sei dies näher erklärt.

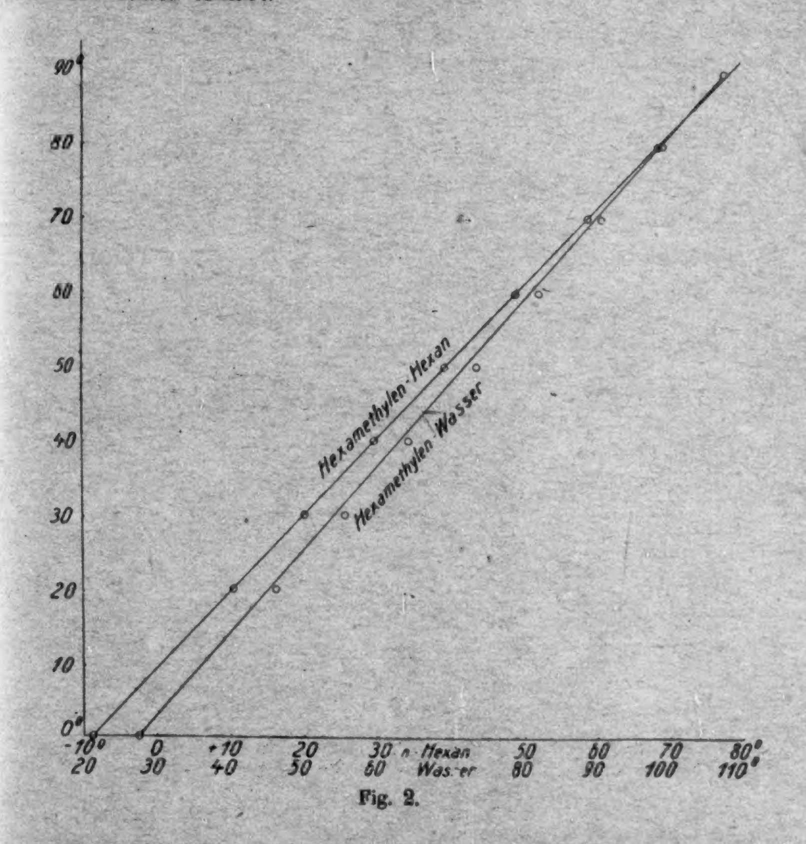


Fig. 2.

1. Der gesättigte Dampf besteht bei niedrigen Temperaturen, von wenigen Ausnahmen abgesehen (Ameisensäure, Essigsäure, Stickstoffdioxyd), aus Monomolekeln. Bei Steigerung der Temperatur und Dampfdichte bilden sich Polymolekel, die mehr und mehr zunehmen, bis bei der kritischen Temperatur der Dampf ein Gemisch verschiedener Polymolekel darstellt. Wird nun die Verdampfung zweier Flüssigkeiten verglichen, von denen die eine bei dem betreffenden Druck erheblich mehr Polymolekel im Dampfe bildet als die andere,

so ist klar, dass zu der reinen Dampfabspaltung, flüssig ⇄ gasförmig, deren Gesetzmässigkeit man feststellen will, noch ein anderes Moment hinzugekommen ist, das die Sättigungstemperatur ebenfalls, aber in anderem Masse beeinflusst und die gesuchte Gesetzmässigkeit verschleiert. Bis zum Atmosphärendruck ist der Gehalt an Polymolekeln im Dampfe nicht gross (nach den Dampfdichtebestimmungen 2—7 %).

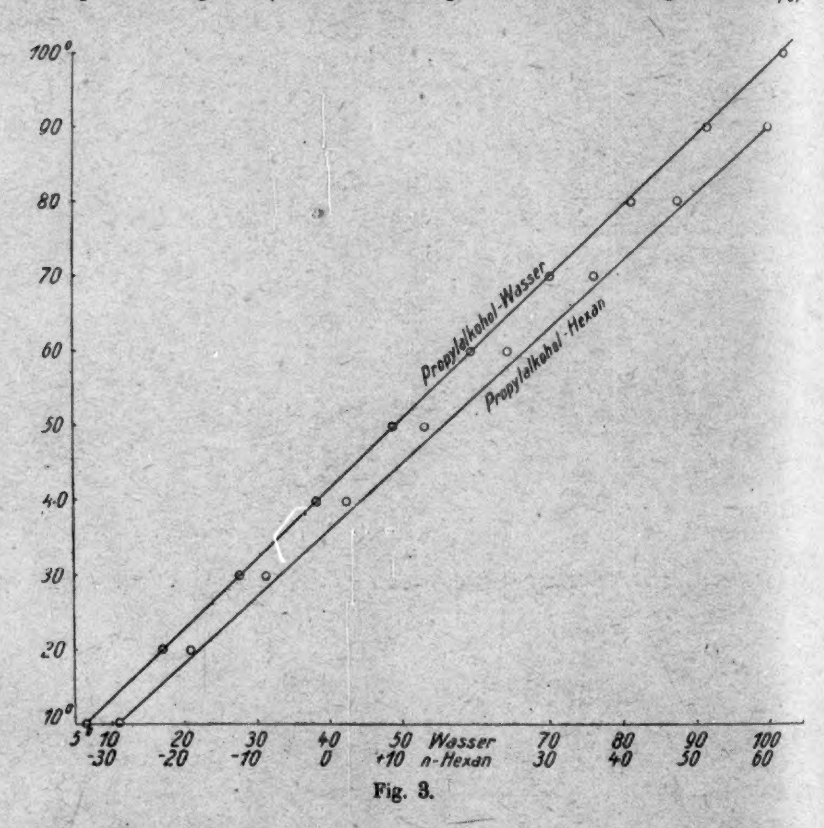


Fig. 3.

Darüber hinaus nimmt er aber zu und, was hier von besonderer Bedeutung ist, auch die Unterschiede werden grösser.

Deshalb ist das Dühringsche Gesetz bis ungefähr zum Atmosphärendruck, falls nicht zuvor Dissoziation einsetzt, anwendbar. Darüber hinaus beginnt es je nach der vorliegenden Substanz ungenau zu werden.

2. Tritt während der Verdampfung chemische Spaltung oder Umsetzung, also Dissoziation oder Depolymerisation ein, so ist damit

ebenfalls ein Moment gegeben, und zwar eins von je nachdem schwerwiegender Bedeutung, wodurch die Sättigungstemperatur abweichend von der der Vergleichsflüssigkeit beeinflusst wird. Sowohl die verdampfende Flüssigkeit wie der gebildete Dampf erhält je nach der Höhe der Temperatur Spaltungs- und Umsetzungsprodukte.

Das Vorkommen in allotropen Formen ist von vielen festen anorganischen und auch organischen Körpern nachgewiesen. Nach den Untersuchungen der spezifischen Wärme muss auch von Flüssigkeiten angenommen werden, dass sie je nach der Temperatur in verschiedenen Konstitutionen vorkommen können. Wenn der feste oder flüssige Körper eine derartige Umwandlung im Bau des Molekülkomplexes der Aggregatform während der Verdampfung bei den verschiedenen Temperaturen erfährt, so wird dadurch auch der Dampfdruck geändert, so dass das Dühringsche Gesetz keine Gültigkeit mehr hat. Die Siedepunkte bilden dann weder mit den druckgleichen Siedepunkten des Hexans noch mit denen des Wassers eine gerade Linie.

Einzelne Dissoziationskurven sind mit der Hexankurve gleichartig, eine seltene Ausnahme, viele mit der Wasserkurve. Im allgemeinen aber sind Dissoziationskurven regellos. Chemisch ähnlich zusammengesetzte Molekularadditionsverbindungen können wohl auch ähnlich dissoziieren.

Zu den dissoziierenden Substanzen gehören nicht nur Molekularadditionsverbindungen, sondern jeder Körper, der innerhalb des Versuchstemperaturbereiches Zersetzungen erfährt. Die Zersetzung kann verhältnismässig sehr gering sein und trotzdem die reine Verdampfungskurve bedeutend ändern, wenn die Zersetzungsprodukte einen wesentlich anderen Dampfdruck wie der unzersetzte Körper haben. Verbindungen, die eine erheblich über die normale Siedetemperatur hinausgehende Erhitzung nicht vertragen, sind z. B. Aldehyde, Ketone, Ester und im allgemeinen ungesättigte, nicht cyklische Verbindungen.

Da in den meisten Fällen die Dissoziation nicht schroff auf einmal, sondern sehr allmählich entsteht, bis sie merkbar wird, so kann der Charakter der vollkommenen Stetigkeit des Kurvenverlaufs gewahrt bleiben. Trotzdem besteht die Dampfdruckkurve in Wirklichkeit aus zwei Kurven, in ihrem unteren Teil aus einer reinen Verdampfungskurve, in ihrem oberen aus einer Dissoziationskurve. Zersetzungsfreie Verdampfung und Zersetzungsverdampfung werden zwar beide durch Erwärmung gesteigert, aber in sehr verschiedenem Grade. Es ist erklärlich, dass eine solche Doppelkurve durch keine Formel

genau wiedergegeben werden kann, weder durch die Ramsay-Youngsche Regel noch durch das Dühringsche Gesetz. Nur der dissoziationslose Kurventeil folgt einfachen Gesetzmässigkeiten, nur seine Siedetemperaturen bilden mit den druckgleichen Siedetemperaturen der Vergleichsflüssigkeit im Diagramm eine gerade Linie.

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit ist wieder ein Grund, das Dühringsche Gesetz nicht allzuweit über die Sättigungstemperatur bei Atmosphärendruck anzuwenden.

Da nur die niederen Glieder der gesättigten Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Äther ohne jede Dissoziation bis zur kritischen Temperatur erhitzt werden können, so ist es ein Irrtum, mehr als allgemeine Beziehungen von der kritischen Temperatur abzuleiten oder zwischen den Verbindungen bei ihren kritischen Temperaturen finden zu wollen oder gar genaue quantitative Berechnungen mit den kritischen Temperaturen zu verbinden. Die bekannte grosse Verschiedenheit der kritischen Daten ein und derselben Substanz bei den verschiedenen Forschern wird nicht nur durch die Schwierigkeit der Bestimmung verursacht, sondern wohl mehr noch dadurch, dass Dissoziationstemperaturen je nach der experimentellen Methode und ihrer Ausführung variabel sind. Deshalb sind reduzierte Siedetemperaturen oder Schmelzpunkte von sehr zweifelhaftem Werte.

3. Es wurde bis jetzt gezeigt, unter welchen Umständen das Dühringsche Gesetz versagt. Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob hiervon abgesehen im übrigen alle Dampfdruckkurven im Sinne des Gesetzes gleichartig sind, ob mit anderen Worten es gänzlich gleichgültig ist, welche Substanz als Vergleichssubstanz gewählt wird.

Die Untersuchung ergab, dass in der Tat die meisten chemischen Verbindungen gleichartige Dampfdruckkurven haben, als deren Typus ich *n*-Hexan gewählt habe, dass einige Verbindungen aber einen abweichenden, unter sich jedoch wieder gleichartigen Kurvenverlauf haben, der mit dem des Wassers übereinstimmt.

Mit der Wasserkurve stimmen überein:

Von anorganischen Verbindungen: Sauerstoff, Stickoxydul (N_2O), Phosphorwasserstoff, Chlorwasserstoff (?), Kohlensäure und Cyan.

Von organischen Verbindungen: die Säuren, die aliphatischen ein- und mehrwertigen gesättigten Alkohole und die dreifach ungesättigten aliphatischen Verbindungen als z. B. Acetylen und seine Homologen, nicht aber die aromatischen und überhaupt die cyklischen Alkohole, nicht die Phenole, nicht die tertiären Alkohole, nicht ungesättigte ali-

phatische Alkohole; all deren Kurven stimmen mit der Hexankurve überein.

Nehmen wir an, dass die Umwandlungen der Aggregatformen chemische Prozesse sind, dass die gesamte vorliegende Flüssigkeitsmenge, der ganze homogene Kristall einen grossen Massenkomplex schwankender Zusammensetzung von gleichen Gasmolekülen oder kleineren Molekülkomplexen darstellt, so dass jede Dampfbildung als eine chemische Spaltung des Molekülkomplexes aufzufassen ist; oder nehmen wir mit anderen Worten an, dass an die Stelle der unbekannten, nichtssagenden Kohäsionskraft die, wenn auch nicht ursächlich, so doch in ihrer Wirkung sehr gut bekannte chemische Affinität tritt; dann ist es nicht unerklärlich, dass nur ein oder zwei Arten von Dampfdruckkurven existieren. Es wäre eben damit bewiesen, dass alle festen und flüssigen Aggregatformen chemisch ähnlich aufgebaut sind. —

Fassen wir das Gesagte zusammen: So wie die Gasgesetze streng genommen nur für ideale Gase gelten, für gesättigte Dämpfe nur innerhalb des Temperaturbereiches, soweit sie noch monomolekular sind, so gilt dieselbe Begrenzung für das Dühringsche Gesetz. Bei seiner Anwendung kann man noch auf genügend genaue Resultate rechnen, wenn die Unterschiede in der Polymolekularität des Dampfes der zu untersuchenden Substanz mit der Vergleichssubstanz nicht gross sind.

Der Fehler von U. Dühring bei der Einführung seines Gesetzes bestand zuerst in der Wahl des Wassers als allgemeiner Vergleichsflüssigkeit, und dann in der Annahme, dass das Gesetz auch für hohe Dampfdrucke fehlerlos angewendet werden kann.

Nach diesen Ausführungen ist die endgültige Fassung des Dühringschen Gesetzes:

Druckgleiche Sättigungstemperaturen von reinen einheitlichen chemischen Verbindungen mit gleichartigen Dampfdruckkurven ändern sich in gleichem Verhältnis, wenn die Verbindung während der Verdampfung ihre Konstitution nicht ändert, auch nicht dissoziiert, und wenn der Dampf nur aus Monomolekeln besteht.

Werden in einem Diagramm auf der einen Koordinate die Sättigungstemperaturen der zu vergleichenden Substanz aufgetragen und auf der anderen die druckgleichen Sättigungstemperaturen der Vergleichssubstanz, die mit der zu vergleichenden Substanz eine gleichartige Dampfdruckkurve hat, also von *n*-Hexan oder von Wasser, so liegen die Schnittpunkte der auf den Punkten druckgleicher Sättigungstemperaturen errichteten Senkrechten auf einer geraden Linie.

Nach ihrem Kurvenverlauf lassen sich alle chemischen Verbindungen in drei Klassen einteilen:

1. in mit der Hexankurve gleichartige,
2. in mit der Wasserkurve gleichartige,
3. in Dissoziationskurven.

Die von U. Dühring aufgestellte Formel

$$t_1 - t_2 = q(\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

ist richtig unter dem Vorbehalt, dass der entsprechende Körper zum Vergleich gewählt wird, und dass die Berechnung nicht zu weit über 760 mm Druck geführt wird.

Gewissermassen eine Ehrenrettung des Dühringschen Gesetzes ist durch eine Abhandlung von J. M. Crafts[1]) gegeben, der es zum allgemeinen Vergleich von Siedepunktskurven vorschlägt. Auch er erkannte, dass sich Wasser als allgemeine Vergleichsflüssigkeit schlecht eignet und wählt als solche Naphtalin, dessen Siedepunkte er zwischen 80 und 2200 mm sorgfältig bestimmte. Während er im allgemeinen die einfache Formel von Dühring

$$t_1 - t_2 = q(\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

benutzt, hat er für H, Cl, H_2O, die Alkohole und Säuren eine besondere kompliziertere Formel aufgestellt.

Der Unterschied zwischen dem Verfahren von Crafts und dem meinigen liegt darin, dass ich als Vergleichsflüssigkeit *n*-Hexan gewählt habe, das ebenso genau wie Naphtalin thermisch bestimmt ist, aber sich besser für die allgemeine Kurvenberechnung eignet, weil von ihm auch die Siedepunkte bei sehr niedrigen Dampfdrucken beobachtet sind. Ferner hat Crafts für die Körper, deren Dampfdruckkurve nicht mit der Naphtalinkurve übereinstimmt, eine besondere Formel konstruiert, während ich sie mit der Wasserkurve verglichen und die Dühringsche Formel beibehalten habe, was vielleicht einfacher und mindestens ebenso genau ist. Schliesslich rechnet Crafts den Wasserstoff zu den besonderen Körpern, den Sauerstoff dagegen zu denjenigen, deren Kurve mit der der Kohlenwasserstoffe gleichartig ist, während ich auch die Kurve von Wasserstoff mit der von Hexan oder Naphtalin gleichartig gefunden habe. Die Kurvenarten von Wasser und Hexan unterscheiden sich nämlich dadurch, dass die Hexan- oder Naphtalinkurve stärker gebogen ist als die Wasserkurve. Die Unterschiede sind zwischen manchen Körpern erheblich, bei anderen mässig, bei einigen nur gering.

---

[1]) Compt. rend. **157**, 1403 (1913).

Vergleich zwischen Berechnung und Beobachtung.

Zum Vergleich zwischen den beobachteten und den nach Dührings Gesetz berechneten Dampfdrucken und Siedepunkten sind aus der Fülle der zutreffenden Beispiele nachstehend einige wiedergegeben.

Die Beobachtungen von Hexamethylen (Cyklohexan) stammen von S. Young und E. C. Fortey[1]), die von Benzol von S. Young[2]), beide revidiert von S. Young[3]), die von Äthylalkohol von R. W. Merriman[4]). Die Alkoholkurve stimmt mit der Wasserkurve überein, die der anderen zwei Flüssigkeiten mit der Hexankurve. Das Hexamethylen-Beispiel ist auch im Diagramm (Fig. 2) bildlich gezeigt.

Beobachtete und berechnete Dampfdrucke.

Hexamethylen			Äthylalkohol			Benzol		
Grad	beob. mm	berechn. mm	Grad	beob. mm	berechn. mm	Grad	beob. mm	berechn. mm
0	27·55	28·05	0	12·0	11·69			
10	47·05	46·65	10	25·5	23·27	10	45·19	44·75
20	76·9	76·7	20	43·8	43·80	20	74·13	74·8
30	121·35	120·7	30	78·6	77·45	30	117·45	118·4
40	181·65	183·3	40	134·9	133·5	40	180·20	181·5
50	269·2	270·2	50	222·2	221·8	50	268·30	268·7
60	385·0	388·0	60	352·7	352·9	60	388·51	388·0
70	540·8	539·0	70	542·5	542·8	70	548·16	542
80	740·5	741·5	80	812·7	811·0	80	755·0	748
90	992	1000				90	1008	1013

Beobachtete und berechnete Sättigungstemperaturen.

Hexamethylen			Äthylalkohol			Benzol		
mm	beob. Grad	berechn. Grad	mm	beob. Grad	berechn. Grad	mm	beob. Grad	berechn. Grad
27·55	0	—0·26	12·0	0	0·36			
47·05	10	+10·18	25·5	10	10·15	45·19	10	10·18
76·9	20	20·05	43·8	20	20·00	74·13	20	19·82
121·35	30	30·14	78·6	30	30·03	117·45	30	29·85
181·63	40	39·73	134·9	40	40·05	180·20	40	39·80
269·2	50	49·89	222·2	50	50·03	268·30	50	49·96
385·0	60	59·79	352·7	60	60·01	388·51	60	60·05
540·8	70	70·09	542·5	70	69·98	548·16	70	70·35
740·5	80	80·00	812·7	80	80·06	735·0	80	80·29
992	90	89·72				1008	90	89·84

[1]) Journ. Chem. Soc. **75**, 873 (1895).
[2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).
[3]) Jahrestab. chem. physik. u. techn. Konstanten I, 68 (1910).
[4]) Journ. Chem. Soc. **103**, 628 (1913).

Beobachtung und Rechnung stimmen hiernach sehr gut überein. Die Unterschiede sind fast durchgehends verschwindend klein.

Berechnung von Siedepunkts- oder Dampfdruckkurven nach dem Dühringschen Gesetz.

Voraussetzung zur Berechnung von Siedepunkts- oder Dampfdruckkurven oder zur Umrechnung eines Siedepunktes auf einen anderen Druck, oder eines Dampfdruckes auf einen anderen Siedepunkt ist, dass wenigstens zwei Beobachtungen vorhanden sind. In Rücksicht auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler ist es im Interesse der Genauigkeit zu empfehlen, die Dampfdrucke möglichst weit auseinander zu legen, die eine Sättigungstemperatur bei Atmosphärendruck, die andere bei etwa 15 oder 20 mm zu bestimmen, denn bei nur 40—50° auseinanderliegenden Siedepunkten müsste jeder bis auf 0·05° genau bestimmt werden. Wünscht man auch vor fehlerhaften Beobachtungen geschützt zu sein, so ist es notwendig, noch einen Siedepunkt zwischen den beiden genannten Dampfdrucken zu beobachten, bei etwa 100 mm.

An einem Beispiel soll die Berechnung gezeigt werden. Von Cumarin sind von E. Brauer[1]) einige Sättigungstemperaturen nach der dynamischen Methode genau bestimmt.

Das Cumarin, $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}}_{CH=CHCO}$, war synthetisch erhalten und umkristallisiert, Siedepunkt 68·2°. Die Siedepunkte waren:

$301{\cdot}1^\circ_{750{\cdot}18}$ auf 0° zurückgeführt,
$170{\cdot}6^\circ_{20}$ $170{\cdot}5^\circ_{20}$ $170{\cdot}0^\circ_{20}$
$153{\cdot}7^\circ_{10}$ $154{\cdot}3^\circ_{10}$ $153{\cdot}9^\circ_{10}$
$138{\cdot}5^\circ_{5}$.

Die Mittelwerte hiervon nebst den Hexansiedepunkten von gleichem Druck sind:

Cumarin-Siedepunkt	Dampfdruck	Hexan-Siedepunkt
301·1°	750·18 mm	+ 68·607°
170·37°	20 „	— 14·2°
153·9°	10 „	— 24·75°
138·5°	5 „	— 34·41°

Wie in Fig. 4 zu sehen ist, liegen alle Cumarinsiedepunkte mit den Hexansiedepunkten von gleichem Druck ausgezeichnet genau auf

[1]) Unveröffentlichte Beobachtungen im physik.-chem. Labor. von Schimmel & Co. in Miltitz.

einer Geraden. Die Linie ist durch die Schnittpunkte 301·1°/68·607° und 153·9°/—24·75° hindurchgeführt. Diese beiden Temperaturschnitt-

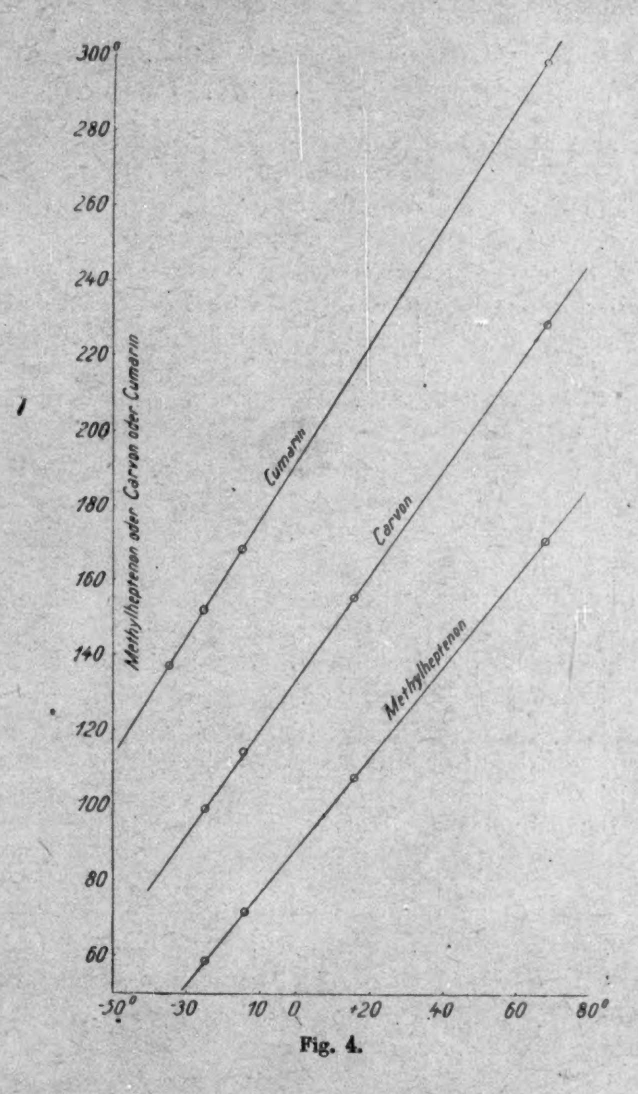


Fig. 4.

punkte sollen die Ausgangspunkte für die Berechnung der Dampfdruckkurve bilden. Es entspricht danach

301·1° Cumarin = + 68·607° *n*-Hexan
153·9° „ = — 24·75° „

D. h., der Siedepunktsunterschied von Cumarin 301·1 — 153·9 = 147·2° ist gleich dem Siedepunktsunterschied von Hexan 68·607 — (— 24·75) = 93·357° oder

1° Änderung Cumarin entspricht 0·6342° Hexan, oder
1° Änderung Hexan entspricht 1·5767° Cumarin.

Mit diesen beiden Koeffizienten können die Kurven von Cumarin sehr leicht berechnet werden, mit dem Cumarin-Hexankoeffizienten die Dampfdruckkurve, mit dem Hexan-Cumarinkoeffizienten die Siedepunktskurve.

Zuerst möge der normale Siedepunkt von Cumarin berechnet werden. Der normale Siedepunkt von *n*-Hexan ist nach S. Youngs Bestimmungen 69·00°; er unterscheidet sich um 0·393° von dem Siedepunkt $68{\cdot}607°_{750{\cdot}16}$. Es entspricht 0·393° Hexan 0·620° Cumarin, so dass also der normale Siedepunkt von Cumarin 301·1 + 0·620 = $301{\cdot}72°_{760}$ ist.

Zur Berechnung der Siedepunkts- und Dampfdruckkurven aller Verbindungen ist die Kenntnis der bis auf kleine Dampfdrucke interpolierten Siedepunktskurven von *n*-Hexan und von Wasser nötig. Die Wassertabelle ist im Handbuch von Landolt-Börnstein zu finden. Die Tabelle der Sättigungstemperaturen von *n*-Hexandampf habe ich bis auf 0·1 mm graphisch und algebraisch interpoliert[1]). Die für die Berechnung von Dampfdruck- und Siedepunktskurven notwendige Tabelle über die Sättigungstemperaturen von *n*-Hexandampf ist am Schluss wiedergegeben. Sie ist so im einzelnen ausgearbeitet, dass in ihr auch leicht die Drucke gefunden werden können, die zu irgend welchen gegebenen Temperaturen gehören, so dass sich eine besondere Dampfdrucktabelle erübrigt.

Sättigungsdrucke von Cumarin.

310	300	290	280	270	260	250	240	230	220	210	200	Grad
897	733·5	595	480	387	305·5	237·5	184	141	105	77·9	56·25	mm
190	180	170	160	150	140	130	120	110	100	90	80	Grad
40·5	28·9	19·6	13·3	8·4	5·3	3·32	2·02	1·219	0·694	0·359	0·187	mm

[1]) Auf Grund der Bestimmungen von C. Drucker, E. Jimeno und W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 513 (1915), von — 100° bis — 30°; weiter nach G. L. Thomas und S. Young, Journ. Chem. Soc. **67**, 1071 (1895) und den Korrekturen von S. Young, Jahrestab. chem. physik. u. techn. Konstanten I, 68 (1910).

Sättigungstemperaturen von Cumarin.

800	700	600	500	400	300	200	100	90	80	70 mm
304·1	297·5	290·2	281·6	271·4	259·05	242·9	218·1	214·7	210·7	206·45 Grad
60	50	40	30	20	15	10	8	6	5	4 mm
201·95	196 2	189·4	180·95	170·37	163·5	153·9	148·85	142·9	138·8	134·1 Grad

Berechnung der Sättigungsdrucke.

Cumarindampf von 301·1° hat den gleichen Druck wie Hexandampf von 68·607°. Da nun 310° sich um 8·9° von 301·1° unterscheidet und der Siedepunktsunterschied 8·9° von Cumarin 5·644°, nämlich 8·9 · 0·6342, dem von Hexan entspricht, so hat Hexandampf von 68·607 + 5·644 = 74·251° denselben Druck wie Cumarindampf von 310°, d. h. nach der Hexantabelle 897 mm. Die Weiterrechnung ist einfach, indem für je 10° Siedepunktsunterschied von Cumarin 6·342° von 74·251° abgezogen werden. Man erhält so eine Reihenfolge von Hexansiedepunkten, deren Dampfdrucke auch die Dampfdrucke von Cumarin sind.

Berechnung der Sättigungstemperaturen.

Die den gegebenen Drucken entsprechenden Temperaturen werden in gleicher Weise erhalten, wie dies oben bei Berechnung des zu 760 mm Druck gehörenden Cumarinsiedepunktes geschehen ist. Einfacher aber ist es, die Temperaturen aus der Geraden abzulesen, die die Sättigungstemperaturen von Cumarin mit den druckgleichen Hexansiedepunkten vereinigt, indem man zuvor aus der Hexantabelle die Siedetemperatur abgelesen hat, die dem gewünschten Druck entspricht. Soll dies Verfahren ebenso genaue Resultate liefern wie das Rechnungsverfahren, so muss die gerade Linie sehr sorgfältig und fein durch die beiden mit einer Nadel in das Millimeterpapier gestochenen Rechnungsausgangspunkte gezogen werden, und die Abstände für einen Temperaturgrad müssen auf dem Millimeterpapier so gross gewählt werden, dass wenigstens 0·05° noch geschätzt werden kann.

Nachstehend seien noch die Temperaturen und Drucke der zwei anderen in Fig. 4 noch angeführten Verbindungen wiedergegeben[1]).

Carvon, $CH_3C\left\langle\begin{matrix}COCH_2\\CHCH_2\end{matrix}\right\rangle CHC\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$, aus Kümmelöl durch Frak-

---

[1]) E. Brauer, loc. cit.

tionieren erhalten, spez. Gew. $0{\cdot}962_{15}$, Siedepunkt $230{\cdot}84^\circ_{760}$ auf 0° zurückgeführt.

Methylheptenon, $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2COCH_3$, aus Citral durch Oxydation und Fraktionierung erhalten, frisch fraktioniert, spez. Gew. $0{\cdot}855_{15}$, Siedepunkt $173{\cdot}11^\circ_{760}$ auf 0° zurückgeführt.

Sättigungsdrucke von Carvon.

240	230	220	210	200	190	180	170	160	150	140	130 Grad
934	745	589	462	361	275	207	153	111·5	79·5	55·25	38·1 mm
120	110	100	90	80	70	60	50	40	30	20	Grad
25·7	16·5	10·2	6·16	3·63	2·087	1·175	0·616	0·289	0·143	0·0614	mm

Sättigungstemperaturen von Carvon.

800	700	600	500	400	300	200	100	90	80	70	mm
233·08	227·2	220·8	213·3	204·25	193·2	179·0	156·9	153·85	150·2	146·5	Grad
60	50	40	30	20	15	10	8	6	5	4	mm
142·3	137·4	131·4	123·8	114·6	107·9	99·6	95·2	89·4	86·2	82·0	Grad

Sättigungsdrucke von Methylheptenon.

180	170	160	150	140	130	120	110	100	90	80	70	60	50	40	30	20 Grad
908	701	533	402	298	215	153	106	71	46·6	30·3	18·5	10·9	6·0	3·3	1·733	0·871 mm

Sättigungstemperaturen von Methylheptenon.

800	700	600	500	400	300	200	100	90	80	70	mm
175·15	170·0	164·35	157·7	149·8	140·15	127·6	108·3	105·7	102·6	99·4	Grad
60	50	40	30	20	15	10	8	6	5	4	mm
95·7	91·45	86·15	79·6	71·6	68·2	58·6	54·82	49·95	46·94	43·27	Grad

Die ursprünglichen Beobachtungen waren:

von Methylheptenon:	$172{\cdot}9^\circ_{755{\cdot}63}$	$108{\cdot}3^\circ_{100}$	$71{\cdot}6^\circ_{20}$	$58{\cdot}6^\circ_{10}$
von Carvon:	$230{\cdot}7^\circ_{757{\cdot}52}$	$156{\cdot}7^\circ_{100}$	$114{\cdot}95^\circ_{20}$	$99{\cdot}6^\circ_{10}$

Die Siedepunkte unter Atmosphärendruck sind auf 0° *Hg* zurückgeführt.

Vergleich der nach Dührings Gesetz berechneten Werte mit denen nach Ramsay-Youngs Regel.

Die Ramsay-Youngsche Regel[1]) ist eine empirische, nach der aus zwei Beobachtungen die ganze Siedepunkts- oder Dampfdruck-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 249 (1887); ausführlicher Phil. Mag. [5], **20**, 515 (1885); **21**, 33 (1886); **22**, 32 (1886); Trans. Chem. Soc. **47**, 42 (1885).

kurve berechnet werden kann. Wie das Dühringsche Gesetz, beruht auch sie auf dem Vergleich mit einer anderen bekannten Flüssigkeit.

Sie lautet

$$\frac{T'_1}{T'_2} = \frac{T_1}{T_2} + c(t' - t),$$

worin $\frac{T'_1}{T'_2}$ das Verhältnis der absoluten Siedepunkte der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Vergleichsflüssigkeit unter dem gleichen Druck bedeutet und $\frac{T_1}{T_2}$ dasselbe unter einem anderen Druck; t' und t sind die Siedetemperaturen einer der beiden Flüssigkeiten bei den beiden Drucken, und c ist eine Konstante, die auf Grund der zwei Beobachtungen des zu untersuchenden Stoffes zu berechnen ist, um sie dann als für den betreffenden Stoff konstante Grösse zur Berechnung irgendeines beliebigen Siedepunktes oder Dampfdruckes zu benutzen.

Für den Vergleich des Dühringschen Gesetzes mit der Ramsay-Youngschen Regel sei wieder Cumarin gewählt, und als Grundlage für die Kurvenberechnung die beiden Beobachtungen $301{\cdot}1^{\circ}_{750{\cdot}18}$ und $153{\cdot}9^{\circ}_{10}$. Als Vergleichsflüssigkeit für Cumarin ist Hexan genommen und bei der Ramsay-Youngschen Regel Hexan und auch noch Wasser, nur um zu zeigen, dass es auch bei Benutzung der Ramsay-Youngschen Regel von Bedeutung ist, welche Flüssigkeit zum Vergleich gewählt wird, und dass hierin dieselben Grundsätze zu beachten sind, die sich aus der Durcharbeitung des Dühringschen Gesetzes ergeben haben.

Vergleichstabelle.

Druck mm	Siedepunkte in Graden		
	nach Dühring	nach Ramsay-Young	
	vgl. mit Hexan	vgl. mit Hexan	vgl. mit Wasser
800	304·24	304·19	304·13
700	297·62	297·71	297·77
600	290·37	290·64	290·57
500	281·85	282·29	282·45
400	271·61	272·16	272·68
300	259·23	259·99	260·76
200	243·15	243·96	244·91
100	218·31	219·17	220·04
50	196·48	197·19	197·74
10	153·90	153·90	153·90
4	133·93	133·31	132·69

Die Unterschiede zwischen den beiden Reihen nach Ramsay-Young sind nicht gross, aber immerhin beachtenswert; der grösste beträgt 1°. Aber auch die aus dem Vergleich mit Hexan berechneten Siedepunkte decken sich nicht vollständig mit denen nach Dühring berechneten, wenn sie ihnen auch näher stehen. Als grösste Abweichung kommt 0·8° vor.

Hieraus ist zu schliessen, dass die Ramsay-Youngsche Regel nicht vollkommen genaue Resultate liefert und für Berechnung einer Siedepunkts- oder Dampfdruckkurve das Dühringsche Gesetz als das zuverlässigere und genauere vorzuziehen ist, zumal es auch als Naturgesetz in seiner Anwendung eine andere Sicherheit verleiht, wie eine empirische Regel. Schliesslich ist die Rechnung damit auch einfacher und bequemer.

Meine Untersuchung des Dühringschen Gesetzes ist nicht abschliessend. Trotz der Fülle der benutzten Beobachtungen wären weitere Siedepunktsbestimmungen zur Bestätigung und Erweiterung seiner Gültigkeit sehr erwünscht. Vielfach waren auch die ursprünglichen, nicht graphisch und algebraisch geglätteten Beobachtungen derartig unregelmässig und unstet, dass sich nur schwer erkennen liess, was eigentlich für eine Dühringsche Gerade zu ziehen war, ob die der Hexan- oder der Wasserkurve entsprechende. Ein besser untersuchtes Beispiel einer ähnlichen Verbindung musste dann Aufschluss geben. Dies war besonders bei manchen Estern der Fall, von denen die meisten wegen ihrer Zersetzungsneigung in ihren Siedepunktsbeobachtungen nicht einmal durch eine empirische Formel zusammengefasst werden können.

Aus der Erhöhung des Siedepunktes durch den Eintritt der Gruppe CH_2 erfahren wir, dass dadurch der Zusammenhalt der Gasmoleküle im flüssigen oder festen Molekularkomplex verstärkt wird, dass die Homoaffinität der gleichen Moleküle zugenommen, die Heteroaffinität zu anderen Molekülen abgenommen hat. Es drängt sich dabei die Frage auf, ob das Säure- oder Alkoholhydroxyl auch in einer solchen hochmolekularen Verbindung noch die Wirkung hat, dass die Kurve mit der Wasserkurve gleichartig bleibt. Von den Alkoholen würde die Untersuchung von Cetylalkohol Aufschluss geben; von den Säuren müssten die Siedepunktskurven von Myristinsäure oder Stearinsäure bestimmt werden. Die höheren Fettsäuren sind von F. Krafft und besonders von Chr. J. Hansen[1]) untersucht; die von ihnen gefundenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 65 (1910).

Temperaturen sind aber keine Siedepunkte, weil die beobachteten Drucke nicht die den Temperaturen entsprechenden Dampfdrucke sind.

Meine Untersuchung ist noch aus einem anderen Grunde nicht abschliessend, und der betrifft ihren Kernpunkt.

Ich habe mich gefragt, — die Frage liegt nahe — warum die chemischen Verbindungen, abgesehen von der Zersetzungs- und Umsetzungskurve, nur gerade zweierlei Arten von Dampfdruckkurven haben. Denkbar ist es sehr wohl, dass die Flüssigkeiten bis auf bestimmte Ausnahmen, einen gleichartigen Bau ihres Molekülkomplexes besitzen, der auch bei der Verdampfung wohl eine mehr oder weniger schnell zunehmende, aber doch im Wesen gleichartige Spaltung erfährt. Bemerkenswert ist, dass auch die Verdampfung der festen Körper mit der der flüssigen übereinstimmt. Die Sublimationspunkte der zwei bis jetzt ausführlich genauer untersuchten festen Körper, Campher und Jod, fügen sich sehr gut stimmend ebenfalls der Hexankurve.

Denkt man ferner daran, dass die Wasserkurve verhältnismässig eigentlich nur wenigen Körpern zukommt, so weit ich nach der jetzigen Literatur finden konnte, von organischen Verbindungsgruppen den Säuren, den Verbindungen der Acetylenreihe und einigen Alkoholen, so hat man wohl einiges Recht zu schliessen, dass im allgemeinen nur eine Kurvenart vorhanden ist, dass aber die Dampfbildung einiger Körper infolge besonderer Zusammensetzung ihres flüssigen oder festen Molekularkomplexes eine Ausnahme bilden. Deren Kurven wären mit den anders verlaufenden Dissoziationskurven zu vergleichen, nur dass die Verdampfung nicht in einer Zusammensetzungsänderung von Dampf und verdampfender Substanz besteht, sondern nur in einer besonderen des Molekülkomplexes der verdampfenden Substanz.

Gegen die Annahme, dass jeder Gruppe ähnlicher Verbindungen ein eigenartiger Kurvenverlauf ihrer Siedepunkte zukommt, spricht auch die Tatsache, dass zweifellose Zwischen- oder Übergangskurven bis auf eine Ausnahme nach der bis jetzt vorhandenen Literatur nicht gefunden werden konnten. Phenol, Benzylalkohol, Anilin, Verbindungen, deren Siedepunktskurven am ehesten zwischen der Wasserkurve und der Hexankurve liegen könnten, stimmen mit dem Hexan sehr gut überein. Mit der erwähnten Ausnahme ist das Quecksilber gemeint. Nach den genauen Untersuchungen von Alex. Smith und Menzies[1]) bilden die druckgleichen Siedepunkte von Quecksilber und

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1412 (1910).

n-Hexan im Diagramm keine gerade Linie, sondern eine leise gebogene, bei grösserer Ausdehnung der Zeichnung deutlich erkennbare Kurve. Stärker gekrümmt ist die Kurve der druckgleichen Siedepunkte von Quecksilber und Wasser.

Will man diese eine bis jetzt bekannte Ausnahme verallgemeinern, so ist folgendes zu erwägen:

Die Unterschiede der beiden Kurvenarten sind überhaupt nicht gross, wie aus den Diagrammen zu sehen ist. Dabei sind in den Diagrammbeispielen gerade solche mit grössten Kurvenabweichungen wiedergegeben. Bei der Vergleichung von anderen Körperpaaren, so unter vielen anderen Beispielen, z. B. von Hexan mit Sauerstoff, der mit der Hexankurve übereinstimmt, ist der Unterschied sehr klein. Vom Wasserstoff z. B. ist es sogar sehr schwierig zu erkennen, ob seine Siedepunktskurve nach der Hexan- oder der Wasserkurve zu berechnen ist. Berücksichtigt man weiter, dass die vermeintlichen Zwischenkurven, wenn sie überhaupt vorhanden sind, nicht in der Mitte zwischen beiden Kurvenarten, sondern nach allem zu schliessen nahe der Kohlenwasserstoffkurve liegen müssten, so ist es klar, dass eine sehr grosse Genauigkeit der Siedepunktsbestimmungen dazu gehört, um die Frage nach vermeintlichen Übergangskurven zweifellos zu entscheiden, eine grössere als im allgemeinen bei den Bestimmungen besonders bei niedrigen Dampfdrucken erreicht wird.

Jedenfalls hat nach all dem die Frage nach etwaigen Zwischenkurven wohl eine theoretische, aber wegen der Geringfügigkeit der Wertunterschiede keine praktische Bedeutung.

Der Nullpunkt der Verdampfung.

Das Volumen eines idealen Gases vermehrt sich für jeden Grad der Temperaturerhöhung um 0·00367 oder um $^1/_{273}$ seines bei 0° eingenommenen Volumens. Wird statt der Erhöhung die Temperatur erniedrigt, so kommt man schliesslich bei — 273° oder genauer wohl bei — 273·03° zu dem Volumen Null. Bei diesem Punkte wäre dann auch die Wärmebewegung gleich Null. Man benutzt die Zahl — 273 als Ausgangspunkt einer allgemeinen Temperaturzählung und nennt den Ausgangspunkt den absoluten Nullpunkt.

Hiernach hat man ziemlich allgemein angenommen, dass bei — 273° keine Verdampfung mehr stattfindet, was zweifellos richtig ist, und ferner, dass sich das erste Dampfmolekül aller Körper bei

Sättigungstemperaturen von *n*-Hexandampf in Graden.

Druck mm	Hundertstel Dampfdrucke									
	0	0·01	0·02	0·03	0·04	0·05	0·06	0·07	0·08	0·09
		−99	−91·8	−88·07	−85·4	−83·4	−81·8	−80·4	−79·24	−78·2
Druck mm	**Zehntel Dampfdrucke**									
	0	**0·1**	**0·2**	**0·3**	**0·4**	**0·5**	**0·6**	**0·7**	**0·8**	**0·9**
0		−77·2	−70·8	−66·9	−64·15	−62·2	−60·42	−58·84	−57·41	−56·10
1	−54·96	−53·80	−52·77	−51·81	−50·92	−50·07	−49·28	−48·52	−47·80	−47·12
2	−46·47	−45·80	−45·25	−44·68	−44·14	−43·62	−43·10	−42·61	−42·10	−41·64
3	−41·23	−40·81	−40·39	−39·98	−39·59	−39·20	−38·83	−38·47	−38·10	−37·76
4	−37·42	−37·08	−36·76	−36·45	−36·13	−35·83	−35·54	−35·24	−34·95	−34·68
5	−34·41	−34·14	−33·87	−33·62	−33·36	−33·11	−32·87	−32·64	−32·41	−32·17
6	−31·94	−31·73	−31·52	−31·30	−31·1	−30·8	−30·6	−30·45	−30·3	−30·1
7	−29·95	−29·75	−29·55	−29·35	−29·15	−28·95	−28·75	−28·55	−28·35	−28·15
8	−27·95	−27·78	−27·61	−27·44	−27·27	−27·10	−26·93	−26·76	−26·59	−26·42
9	−26·25	−26·10	−25·95	−25·80	−25·65	−25·55	−25·35	−25·20	−25·05	−24·90
10	−24·75	−24·63	−24·51	−24·39	−24·27	−24·15	−24·03	−23·91	−23·79	−23·67
11	−22·55	−23·43	−23·31	−23·19	−23·07	−22·95	−22·83	−22·71	−22·59	−22·47
12	−22·35	−22·24	−22·12	−22·01	−21·89	−21·78	−21·66	−21·55	−21·43	−21·32
13	−21·20	−21·09	−20·97	−20·86	−20·74	−20·63	−20·51	−20·40	−20·28	−20·17
14	−20·05	−19·94	−19·82	−19·71	−19·59	−19·48	−19·36	−19·25	−19·13	−19·02
15	−18·90	−18·80	−18·69	−18·59	−18·48	−18·38	−18·27	−18·17	−18·06	−17·96
16	−17·85	−17·75	−17·65	−17·55	−17·45	−17·35	−17·25	−17·15	−17·05	−16·95
17	−16·85	−16·76	−16·67	−16·58	−16·49	−16·40	−16·31	−16·22	−16·13	−16·04
18	−15·95	−15·86	−15·77	−15·68	−15·59	−15·50	−15·41	−15·32	−15·23	−15·14
19	−15·05	−14·97	−14·88	−14·80	−14·71	−14·63	−14·54	−14·46	−14·37	−14·29
20	−14·20	−14·12	−14·04	−13·96	−13·88	−13·80	−13·72	−13·64	−13·56	−13·48
21	−13·40	−13·33	−13·26	−13·19	−13·12	−13·05	−12·98	−12·91	−12·84	−12·77
22	−12·70	−12·63	−12·56	−12·49	−12·42	−12·35	−12·28	−12·21	−12·14	−12·07
23	−12·00	−11·93	−11·86	−11·79	−11·72	−11·65	−11·58	−11·51	−11·44	−11·37
24	−11·30	−11·23	−11·16	−11·09	−11·02	−10·95	−10·88	−10·81	−10·74	−10·67
25	−10·60	−10·54	−10·47	−10·41	−10·34	−10·28	−10·21	−10·15	−10·08	−10·02
26	− 9·95	− 9·89	− 9·82	− 9·76	− 9·69	− 9·63	− 9·56	− 9·50	− 9·43	− 9·37
27	− 9·30	− 9·24	− 9·18	− 9·12	− 9·06	− 9·00	− 8·94	− 8·88	− 8·82	− 8·76
28	− 8·70	− 8·64	− 8·58	− 8·52	− 8·46	− 8·40	− 8·34	− 8·28	− 8·22	− 8·16
29	− 8·10	− 8·04	− 7·98	− 7·92	− 7·86	− 7·80	− 7·74	− 7·68	− 7·62	− 7·56
30	− 7·50	− 7·44	− 7·38	− 7·32	− 7·26	− 7·20	− 7·14	− 7·08	− 7·02	− 6·96
31	− 6·90	− 6·84	− 6·78	− 6·72	− 6·66	− 6·60	− 6·54	− 6·48	− 6·42	− 6·36
32	− 6·30	− 6·24	− 6·18	− 6·12	− 6·06	− 6·00	− 5·94	− 5·88	− 5·82	− 5·76
33	− 5·70	− 5·65	− 5·59	− 5·54	− 5·48	− 5·43	− 5·37	− 5·32	− 5·26	− 5·21
34	− 5·15	− 5·10	− 5·04	− 4·99	− 4·93	− 4·88	− 4·82	− 4·77	− 4·71	− 4·66
35	− 4·60	− 4·55	− 4·50	− 4·45	− 4·40	− 4·35	− 4·30	− 4·25	− 4·20	− 4·15
36	− 4·10	− 4·05	− 4·00	− 3·95	− 3·90	− 3·85	− 3·80	− 3·75	− 3·70	− 3·65
37	− 3·60	− 3·55	− 3·50	− 3·45	− 3·40	− 3·35	− 3·30	− 3·25	− 3·20	− 3·15
38	− 3·10	− 3·05	− 3·00	− 2·95	− 2·90	− 2·85	− 2·80	− 2·75	− 2·70	− 2·65
39	− 2·60	− 2·55	− 2·50	− 2·45	− 2·40	− 2·35	− 2·30	− 2·25	− 2·20	− 2·15
40	− 2·10	− 2·05	− 2·00	− 1·95	− 1·90	− 1·85	− 1·80	− 1·75	− 1·70	− 1·65
41	− 1·60	− 1·55	− 1·50	− 1·45	− 1·40	− 1·35	− 1·30	− 1·25	− 1·20	− 1·15
42	− 1·10	− 1·05	− 1·00	− 0·95	− 0·90	− 0·85	− 0·80	− 0·75	− 0·70	− 0·65
43	− 0·60	− 0·56	− 0·51	− 0·47	− 0·42	− 0·38	− 0·33	− 0·29	− 0·24	− 0·20
44	− 0·15	− 0·11	− 0·06	− 0·02	+ 0·03	+ 0·08	+ 0·12	+ 0·17	+ 0·21	+ 0·26
45	+ 0·30	0·34	0·37	0·41	0·44	0·48	0·51	0·55	0·58	0·62
46	0·65	0·69	0·73	0·77	0·81	0·85	0·89	0·93	0·97	1·01

Sättigungstemperaturen von *n*-Hexandampf in Graden (Fortsetzung).

Druck mm	Zehntel Dampfdrucke 0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
47	1·05	1·09	1·13	1·17	1·21	1·25	1·29	1·33	1·37	1·41
48	1·45	1·49	1·53	1·57	1·61	1·65	1·69	1·73	1·77	1·81
49	1·85	1·89	1·93	1·97	2·01	2·05	2·09	2·13	2·17	2·21

Druck mm	Einer Dampfdrucke 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	2·25	2·60	3·0	3·3	3·7	4·0	4·4	4·75	5·0	5·4
60	5·70	6·0	6·3	6·6	6·95	7·25	7·55	7·8	8·15	8·4
70	8·7	8·95	9·2	9·5	9·75	10·0	10·3	10·6	10·85	11·1
80	11·35	11·6	11·9	12·15	12·4	12·65	12·9	13·15	13·4	13·65
90	13·9	14·1	14·3	14·5	14·8	15·0	15·2	15·4	15·65	15·9
100	16·1	16·3	16·5	16·7	16·9	17·1	17·3	17·5	17·7	17·9
110	18·1	18·3	18·5	18·7	18·9	19·1	19·3	19·5	19·65	19·8
120	20·0	20·2	20·4	20·55	20·7	20·9	21·05	21·2	21·4	21·6
130	21·75	21·9	22·05	22·25	22·4	22·6	22·8	22·95	23·1	23·25
140	23·4	23·55	23·73	23·98	24·05	24·2	24·35	24·5	24·7	24·85
150	25·0	25·15	25·3	25·45	25·6	25·75	25·9	26·05	26·15	26·3
160	26·45	26·55	26·7	26·85	27·0	27·15	27·3	27·45	27·6	27·75
170	27·9	28·05	28·15	28·3	28·45	28·6	28·75	28·85	29·0	29·15
180	29·25	29·4	29·55	29·7	29·85	29·95	30·08	30·21	30·34	30·47
190	30·6	30·73	30·86	30·99	31·12	31·25	31·37	31·49	31·61	31·73
200	31·85	31·97	32·09	32·21	32·33	32·45	32·57	32·69	32·81	32·93
210	33·05	33·17	33·29	33·41	33·53	33·65	33·77	33·89	34·01	34·13
220	34·25	34·37	34·49	34·61	34·73	34·85	34·96	35·07	35·18	35·29
230	35·40	35·51	35·62	35·73	35·84	35·95	36·05	36·15	36·25	36·35
240	36·45	36·53	36·65	36·75	36·85	36·95	37·05	37·15	37·25	37·35
250	37·45	37·55	37·65	37·75	37·85	37·95	38·05	38·15	38·25	38·35
260	38·45	38·54	38·63	38·72	38·81	38·90	38·99	39·08	39·17	39·26
270	39·35	39·44	39·53	39·62	39·71	39·80	39·89	39·98	40·07	40·16
280	40·25	40·34	40·43	40·52	40·61	40·70	40·79	40·88	40·97	41·06
290	41·15	41·24	41·33	41·42	41·51	41·60	41·69	41·78	41·87	41·96
300	42·05	42·14	42·23	42·32	42·41	42·50	42·58	42·66	42·74	42·82
310	42·90	42·98	43·06	43·14	43·22	43·30	43·38	43·46	43·54	43·62
320	43·70	43·78	43·86	43·94	44·02	44·10	44·18	44·26	44·34	44·42
330	44·50	44·58	44·66	44·74	44·82	44·90	44·98	45·06	45·14	45·22
340	45·30	45·38	45·46	45·54	45·62	45·70	45·78	45·86	45·94	46·02
350	46·10	46·18	46·26	46·34	46·42	46·50	46·58	46·66	46·74	46·82
360	46·90	46·975	47·05	47·125	47·20	47·275	47·35	47·425	47·80	47·57
370	47·65	47·725	47·80	47·875	47·95	48·025	48·10	48·175	48·25	48·32
380	48·40	48·475	48·55	48·625	48·70	48·775	48·85	48·925	49·00	49·07
390	49·15	49·225	49·30	49·375	49·45	49·525	49·60	49·675	49·75	49·82
400	49·90	49·975	50·05	50·125	50·20	50·275	50·35	50·425	50·50	50·57
410	50·65	50·725	50·80	50·875	50·95	51·025	51·10	51·175	51·25	51·32
420	51·40	51·47	51·54	51·61	51·68	51·75	51·82	51·89	51·96	52·03
430	52·10	52·17	52·24	52·31	52·38	52·45	52·52	52·59	52·66	52·73
440	52·80	52·86	52·92	52·98	53·04	53·10	53·16	53·22	53·28	53·34
450	53·40	53·46	53·52	53·58	53·64	53·70	53·76	53·82	53·88	53·94
460	54·00	54·06	54·12	54·18	54·24	54·30	54·36	54·42	54·48	54·54
470	54·60	54·66	54·72	54·78	54·84	54·90	54·96	55·02	55·08	55·14
480	55·20	55·26	55·32	55·38	55·44	55·50	55·56	55·62	55·68	55·74
490	55·80	55·86	55·92	55·98	56·04	56·10	56·16	56·22	56·28	56·34

Sättigungstemperaturen von *n*-Hexandampf in Graden (Fortsetzung).

Druck mm	Einer Dampfdrucke 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
500	56·40	56·46	56·52	56·58	56·64	56·70	56·76	56·82	56·88	56·94
510	57·00	57·06	57·11	57·17	57·22	57·28	57·33	57·39	57·44	57·50
520	57·55	57·61	57·66	57·72	57·77	57·83	57·88	57·94	57·99	58·05
530	58·10	58·16	58·21	58·27	58·32	58·38	58·43	58·49	58·54	58·60
540	58·65	58·71	58·76	58·82	58·87	58·93	58·98	59·04	59·09	59·15
550	59·20	59·26	59·31	59·37	59·42	59·48	59·53	59·59	59·64	59·70
560	59·75	59·81	59·86	59·92	59·97	60·03	60·08	60·14	60·19	60·25
570	60·30	60·35	60·40	60·45	60·50	60·55	60·60	60·65	60·70	60·75
580	60·80	60·85	60·90	60·95	61·00	61·05	61·10	61·15	61·20	61·25
590	61·30	61·35	61·40	61·45	61·50	61·55	61·60	61·65	61·70	61·75
600	61·80	61·85	61·90	61·95	62·00	62·05	62·10	62·15	62·20	62·25
610	62·30	62·35	62·40	62·45	62·50	62·55	62·60	62·65	62·70	62·75
620	62·80	62·85	62·89	62·94	62·98	63·03	63·07	63·12	63·16	63·21
630	63·25	63·30	63·34	63·39	63·43	63·48	63·52	63·57	63·61	63·66
640	63·70	63·75	63·79	63·84	63·88	63·93	63·97	64·02	64·06	64·11
650	64·13	64·20	64·24	64·29	64·33	64·38	64·42	64·47	64·52	64·56
660	64·60	64·65	64·69	64·74	64·78	64·83	64·87	64·92	64·96	65·00
670	65·05	65·10	65·15	65·20	65·24	65·29	65·33	65·38	65·42	65·47
680	65·50	65·55	65·59	65·64	65·68	65·73	65·77	65·82	65·86	65·91
690	65·95	66·00	66·04	66·09	66·13	66·18	66·22	66·27	66·31	66·36
700	66·40	66·45	66·49	66·54	66·58	66·63	66·67	66·72	66·76	66·81
710	66·85	66·90	66·94	66·99	67·03	67·08	67·12	67·17	67·21	67·26
720	67·30	67·35	67·39	67·44	67·48	67·53	67·57	67·62	67·66	67·71
730	67·75	67·80	67·84	67·89	67·93	67·98	68·02	68·07	68·11	68·16
740	68·20	68·24	68·28	68·32	68·36	68·40	68·44	68·48	68·52	68·56
750	68·60	68·64	68·68	68·72	68·76	68·80	68·84	68·88	68·92	68·96
760	69·00	69·04	69·08	69·12	69·16	69·20	69·24	69·28	69·32	69·36
770	69·40	69·44	69·48	69·52	69·56	69·60	69·64	69·68	69·72	69·76
780	69·80	69·84	69·88	69·92	69·96	70·00	70·04	70·08	70·12	70·16
790	70·20	70·24	70·28	70·32	70·36	70·40	70·44	70·48	70·52	70·56
800	70·60	70·64	70·68	70·72	70·76	70·80	70·84	70·88	70·92	70·96
810	71·00	71·04	71·08	71·12	71·16	71·20	71·24	71·28	71·32	71·36
820	71·40	71·44	71·48	71·52	71·56	71·60	71·64	71·68	71·72	71·76
830	71·80	71·84	71·88	71·92	71·96	72·00	72·04	72·08	72·12	72·16
840	72·20	72·24	72·28	72·32	72·36	72·40	72·44	72·48	72·52	72·56
850	72·60	72·64	72·67	72·71	72·74	72·78	72·81	72·85	72·88	72·92
860	72·95	72·99	73·02	73·06	73·09	73·13	73·16	73·20	73·23	73·27
870	73·30	73·34	73·37	73·41	73·44	73·48	73·51	73·55	73·58	73·62
880	73·65	73·69	73·72	73·76	73·79	73·83	73·86	73·90	73·93	73·97
890	74·00	74·04	74·07	74·11	74·14	74·18	74·21	74·25	74·28	74·32
900	74·35	74·39	74·42	74·46	74·49	74·53	74·56	74·60	74·63	74·67
910	74·70	74·74	74·77	74·81	74·84	74·88	74·91	74·95	74·98	75·02
920	75·05	75·09	75·12	75·16	75·19	75·23	75·26	75·30	75·33	75·37
930	75·40	75·44	75·47	75·51	75·54	75·58	75·61	75·65	75·68	75·72
940	75·75	75·79	75·82	75·86	75·89	75·93	75·96	76·00	76·03	76·07
950	76·10	76·14	76·17	76·21	76·24	76·28	76·31	76·35	76·38	76·42
960	76·45	76·49	76·52	76·56	76·59	76·63	76·66	76·70	76·73	76·77
970	76·80	76·84	76·87	76·91	76·94	76·98	77·01	77·05	77·08	77·12
980	77·15	77·19	77·22	77·26	77·29	77·33	77·36	77·40	77·43	77·47
990	77·50	77·54	77·57	77·61	77·64	77·68	77·71	77·75	77·78	77·82
1000	77·85									

der geringsten Temperaturerhöhung über — 273° von dem festen Molekularkomplex abspaltet, was ein Trugschluss ist.

Nernst meint in seinem Lehrbuch der Theoretischen Chemie, dass die Dampfdruckkurven beim kritischen Punkt enden und aller Wahrscheinlichkeit nach erst beim absoluten Nullpunkt beginnen, wo die Gase aufhören, existenzfähig zu sein, und der Dampfdruck dementsprechend auf Null sinken muss. „Die wiederholt ausgesprochene Vermutung, dass für feste und flüssige Substanzen eine Verdampfungsgrenze, d. h. eine Temperatur existiert, die oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt, und bei welcher die Verdampfung aufhört, entbehrt jeder Begründung.“ Dem ist folgendes zu erwidern.

Wie alle Gasgesetze gilt auch das Ausdehnungsgesetz nur für ideale Gase, denn der Ausdehnungskoeffizient ist für die wirklichen Gase keine gleiche konstante Grösse, sondern er ändert sich sogar mit der Temperatur bei demselben Gase. Dazu kommt, dass alle Gase bei genügender Abkühlung flüssig und schliesslich fest werden, von da an also eine gänzlich andere thermische Ausdehnung erfahren. Der absolute Nullpunkt ist also selbst für Gase nicht der Grenzpunkt der ersten Verdampfung.

Zum Schluss einer Ausführung, dass der absolute Nullpunkt für die Verdampfungsgrenze nicht massgebend sein kann, sagt O. E. Meyer[1]): „Die eingeführte absolute Temperatur hat daher mehr die Bedeutung einer mathematischen Hilfsgrösse als die einer physischen Realität.“

Dass eine jede chemische Verbindung, sowie sie eine eigene kritische Temperatur, einen eigenen Endpunkt der Verdampfung hat, auch einen Anfangspunkt der Verdampfung oder ein eng begrenztes thermisches Anfangsgebiet haben muss, folgt allein schon aus den Verdampfungskurven. Keine einzige gleicht der anderen. Eine jede Substanz hat eine eigene Dampfentwicklung. Die grössten Unterschiede hierin bestehen zwischen den Säuren und aliphatischen Alkoholen gegenüber allen übrigen Verbindungen, und zwar nimmt der Dampfdruck der Hydroxylkörper mit steigender Temperatur erheblich schneller zu als der der Nichthydroxylkörper. Deshalb schneiden sich zwei im normalen Siedepunkt nicht allzuweit abstehende Körper der beiden Verbindungsklassen. Wenn man zwei solche Kurven vom Schnittpunkt aus nach der fallenden Temperatur weiter verfolgt, und dabei daran festhält, dass der eine der beiden Körper dauernd eine grössere Abnahme der Verdampfung hat als der andere, so können

[1]) Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. 1899, S. 30.

unmöglich beide Körper bei derselben Temperatur das erste Dampfmolekül abgespaltet haben. Es müssten dann beide Körper oder wenigstens einer von ihnen die Art der Verdampfung bei irgendeiner sehr niedrigen Temperatur umkehren. Eine solche Annahme ist ohne chemische Änderung des Körpers oder seines Dampfes nicht möglich, ist auch, soweit bis jetzt die Untersuchungen reichen, nicht nachgewiesen.

Eine jede Verbindung, nicht nur jede stabile, sondern auch jede labile, hat gegenüber der Wärmewirkung ein Bestandsgebiet zwischen Bildung und Zersetzung, das für jede Verbindung nach Temperatur und Umfang verschieden ist. Dies gilt nicht nur für stabile Verbindungen wie Kohlensäure oder Wasser, sondern ebenso für labile wie Chloralhydrat, Schwefelammonium oder irgendeine andere Molekularanlagerungsverbindung. Kein Grund steht dem entgegen, dasselbe auch für Incertverbindungen, d. h. Verbindungen schwankender Zusammensetzung anzunehmen, also für Lösungen und Änderungen der Aggregatform. Die Art der Dampfentwicklung, wie oben dargelegt wurde, zwingt sogar zu der Auffassung, dass jede chemische Verbindung eine besondere Temperatur der ersten Dampfbildung hat. Es ist auch nicht einzusehen, dass hochsiedende Metalle, auch Kieselsäure, Diamant oder amorpher Kohlenstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur spurenweis verdampfen sollen.

Beide grosse Verbindungsklassen, die der Incertverbindungen und die der Certverbindungen, werden durch dieselbe chemische Affinität zusammengehalten, die nicht nach wesentlicher Beschaffenheit, sondern nur nach Grösse verschieden auftritt.

Es ist wenig zweckmässig, die Temperatur der ersten Dampfbildung durch Destillation bei sehr niedrigen Drucken ermitteln zu wollen. Man erhält sehr unsichere Zahlen, die nicht einmal eine gegenseitige Vergleichung vertragen. Rechnerisch kann man aber zu der gewünschten Temperatur durch das Dühringsche Gesetz gelangen. Wird in der Formel

$$t_1 - t_2 = q(\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

eine Vergleichsflüssigkeit gewählt, von der man den Nullpunkt der Verdampfung kennt, so ist derjenige der Versuchsflüssigkeit:

$$t_1 - x_0 = q(\vartheta_1 - \vartheta_0) \quad \text{oder} \quad x_0 = t_1 - q(\vartheta_1 - \vartheta_0).$$

Dühring[1]) nennt die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck von Null zur ersten Druckäusserung übergeht, die „Verdampfungs-

[1]) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1878, S. 88.

grenze" des Körpers. Er hatte keine Verbindung zur Verfügung, dessen Verdampfungsgrenze genau bekannt war, und berechnete deshalb die Verdampfungsgrenze nach Annahmen über Flüchtigkeit und nicht mehr Flüchtigkeit. Er veröffentlichte folgende Zahlen:

Wasser	etwa	-100°	Glyzerin	etwa	$+40^\circ$
Schwefel	„	-10°	Quecksilber	„	-43°

Durch die Dampfdruckbestimmungen des Wasserstoffs durch Travers, Senter und Jaquerod[1]) lassen sich jetzt die realen Nullpunkte der Verdampfung genauer berechnen, wenn man annimmt, dass bei Wasserstoff der ideale und der reale Nullpunkt der Verdampfung fast zusammenfallen, letzterer also -273° ist.

Die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs ist sehr genau der Kurve von *n*-Hexan gleichartig. Der Koeffizient q ist 10·067, d. h. 10·067° Siedepunktsdifferenz von *n*-Hexan entsprechen 1° Siedepunktsdifferenz von Wasserstoff. Hiernach lautet die oben angeführte Formel in Ziffern:

$$69{\cdot}00 - x_0 = 10{\cdot}067\,[-252{\cdot}62 - (-273)].$$

69·00° und $-252{\cdot}62^\circ$ sind die normalen Siedepunkte von *n*-Hexan und von Wasserstoff. Hiernach ist der Nullpunkt der Verdampfung von *n*-Hexan:

$$x_0 = 69{\cdot}00 - 205{\cdot}17 = -136{\cdot}17^\circ.$$

Mit Hilfe des Nullpunktes des Dampfdruckes von *n*-Hexan lassen sich die Nullpunkte von allen Verbindungen berechnen, deren Dampfdruckkurve mit der von *n*-Hexan gleichartig ist. Aber auch von Verbindungen mit einer der Wasserkurve gleichartigen Dampfdruckkurve lassen sich die Verdampfungs-Nullpunkte ziemlich genau berechnen. Die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs ist nämlich bis auf eine geringe Verschiedenheit auch der Dampfdruckkurve des Wassers gleichartig. 1° Siedepunktsunterschied von Wasserstoff entspricht 9·2167° von Wasser, so dass also

$$100 - x_0 = 9{\cdot}2167\,[-252{\cdot}62 - (-273)]$$
$$x_0 = 100 - 187{\cdot}84 = -87{\cdot}84^\circ$$

ist. Nachstehend ist eine Anzahl von Nullpunkten der Verdampfung angeführt, berechnet nach der Formel:

$$t_{760} - x_0 = q\,[69 - (-136{\cdot}17)]; \quad x_0 = t_{760} - q \cdot 205{\cdot}17^\circ$$

für Verbindungen der Hexankurve,

$$t_{760} - x_0 = q\,[100 - (-87{\cdot}84)]; \quad x_0 = t_{760} - q \cdot 187{\cdot}84^\circ$$

für Verbindungen der Wasserkurve.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 435 (1903).

Tabelle von Nullpunkten der Verdampfung.

	Normaler Siedepunkt Grad	Koeffizient *q* Grad	Nullpunkt der Verdampfung Grad
Wasserstoff	—252·62		—273
Sauerstoff	—182·83	1° H = 0·2977	—243·91
Kohlensäure, fest	— 78·32	1° W = 0·496	—171·49
Ammoniak	— 34·6	1° H = 0·7247	—161·83
Chlor	— 33·6	„ = 0·8753	—182·29
Äthyläther	+ 34·60	„ = 0·8838	—146·73
n-Pentan	+ 36·06	„ = 0·9205	—152·80
Schwefelkohlenstoff	46·25	„ = 0·9641	—151·55
Methylalkohol	64·88	1° W = 0·9081	—105·70
n-Hexan	69·00	1° H = 1	—136·17
Äthylacetat	77·12	„ = 0·9639	—120·63
Äthylalkohol	78·30	1° W = 0·9064	— 91·96
Benzol	80·49	1° H = 1·0245	—129·71
Cyclohexan	80·81	„ = 1·0398	—132·53
n-Propylalkohol	97·52	1° W = 0·9064	— 77·85
n-Heptan	98·61	1° H = 1·0245	—121·38
Wasser	100	1° W = 1	— 87·84
Toluol	110·56	1° H = 1·1112	—117·42
Zinnchlorid	114·32	„ = 1·1163	—114·71
n-Butylalkohol	117·04	1° W = 0·9673	— 64·66
n-Oktan	125·44	1° H = 1·1237	—105·11
Äthylbenzol	136·60	„ = 1·1754	—104·56
α-Pinen	154·70	„ = 1·2320	— 97·16
Isobuttersäure	154·35	1° W = 1·1269	— 57·38
Brombenzol	156·04	1° H = 1·2346	— 97·31
n-Buttersäure	162·20	1° W = 1·1558	— 54·91
Cymol	176·4	1° H = 1·2930	— 88·88
Benzaldehyd	178·07	„ = 1·2535	— 79·11
Phenol	182·24	„ = 1·1591	— 55·57
Anilin	184·10	„ = 1·2253	— 67·29
n-Valeriansäure	184·8	1° W = 1·1721	— 35·37
Jodbenzol	188·27	1° H = 1·3203	— 82·62
Monochloressigsäure	188·9	1° W = 1·1549	— 28·04
o-Kresol	190·67	1° H = 1·2040	— 56·35
Salicylaldehyd	196·70	„ = 1·3092	— 71·91
Isocapronsäure	199·7	1° W = 1·1918	— 24·17
m-Toluidin	203·3	1° H = 1·2587	— 54·95
Campher, fest	204	„ = 1·2444	— 51·31
n-Capronsäure	205·7	1° W = 1·2109	— 17·67
Nitrobenzol	209·79	1° H = 1·3268	— 62·43
Äthylbenzoat	212·08	„ = 1·3255	— 59·87
Naphtalin	217·96	„ = 1·3933	— 67·90
Citronellol	224·42	„ = 1·2328	— 28·51
Safrol	234·5	„ = 1·3666	— 45·89
Chinolin	237·73	„ = 1·4196	— 53·53
Benzoesäure	249	1° W = 1·3164	+ 1·73
Glyzerin	290	„ = 1·3956	+ 27·85
Cumarin	301·72	1° H = 1·5767	— 21·79
Benzophenon	305·89	„ = 1·5448	— 11·06
Dibenzylketon	330·5	„ = 1·5880	+ 4·69
Schwefel	444·50	„ = 2·1345	+ 6·57

Aus der Fülle der vorhandenen Dampfdruckkurven wurde nur eine Reihe von Beispielen des Verdampfungs-Nullpunktes berechnet, die durch Verschiedenheit des Siedepunktes und der chemischen Konstitution bemerkenswert sind.

Kaum notwendig zu bemerken ist es wohl, dass die Zahlen nur die Temperatur der ersten Dampfbildung ausdrücken, selbstverständlich aber nicht wie der ideale absolute Nullpunkt das Aufhören der Wärmebewegung angeben sollen.

Abgesehen von zwei Zahlen, der Kohlensäure und dem Campher, beziehen sich alle übrigen auf den flüssigen, also unterkühlt gedachten Zustand. Die dem festen Zustand entsprechenden Temperaturen sind um den Unterschied im Dampfdruck zwischen fest und flüssig höher.

Die Genauigkeit der Verdampfungs-Nullpunkte hängt hauptsächlich von der Zuverlässigkeit des Koeffizienten q ab, denn es ist zu berücksichtigen, dass ein jeder Fehler des Koeffizienten vielfach multipliziert wird. Voraussetzung ist deshalb eine sehr genaue Feststellung der Dampfdruckkurve. Um die Wirkung an einem Beispiel zu zeigen, so sei von Brombenzol der Koeffizient zu 1·2446 statt zu 1·2346 angenommen. Der Nullpunkt wäre dann — 99·34° statt — 97·31°. Gut bestimmte Dampfdruckkurven haben eine derartige Ungenauigkeit nicht. Aber solch genaue Beobachtungen sind unter den vorhandenen in der Minderheit, so dass also im allgemeinen auf einen Fehler in der Nullpunktsangabe von einigen Graden wohl zu rechnen ist.

Die Verdampfungs-Nullpunkte sind theoretisch und auch praktisch interessant.

Eine Flüssigkeit stellt einen Komplex gleicher Moleküle dar, von dem sich einzelne Moleküle oder kleinere Molekülgruppen, die Affinität und die Schwerkraft durch ihre lebendige Kraft überwindend, loslösen und erheben. Je nach der Konstitution werden die Gasmoleküle in dem flüssigen oder festen Komplex verschieden fest zusammengehalten. Es sind nun folgende Tatsachen zu erklären. Man vergleiche in der Tabelle z. B. Hydroxylverbindungen mit Nichthydroxylverbindungen von ähnlichem normalen Siedepunkt, so wird man finden, dass der Nullpunkt von Hydroxylverbindungen stets erheblich höher liegt, so von Methylalkohol gegenüber *n*-Hexan, von *n*-Butylalkohol gegenüber *n*-Oktan, von Glyzerin gegenüber Cumarin usw. Wenn ferner z. B. Isobuttersäure bei — 57·4° zu verdampfen beginnt, und *α*-Pinen bei — 97·2°, und beide bei ziemlich der gleichen Temperatur denselben Dampfdruck von 760 mm erreichen, so ist das nur dadurch möglich,

dass die Dampfdruckzunahme bei gleicher Temperatursteigerung von Isobuttersäure grösser als von α-Pinen ist.

Die Hydroxylkörper haben also einen höheren Nullpunkt. Das lässt sich am besten deuten, wenn man annimmt, dass die Molekülkomplexe der Hydroxylkörper grösser sind als die der Nichthydroxylkörper. Wir haben uns also vorzustellen, dass die gesamte Flüssigkeit, der ganze Kristall, soweit er homogen ist, nicht einen einfachen Komplex A_x darstellen kann, sondern dass er gegliedert, zu Molekülgruppen assoziiert sein muss, in einfachster Form $(A_x)_m$ zu schreiben ist. Wäre dies die Formel für Hydroxylkörper und $(B_y)_n$ die für Nichthydroxylkörper, so wäre x grösser als y. Infolgedessen hätte $(A_x)_m$ einen höheren Nullpunkt, bei niedrigen Temperaturen einen kleineren Dampfdruck und durch den Zerfall des grösseren Komplexes eine grössere Druckzunahme bei stärkerer Erwärmung. Damit stimmt auch das Verhalten der beiden Verbindungsarten bei der Untersuchung der Oberflächenspannung, nach der man die Hydroxylkörper als assoziiert annimmt.

Übrigens hat die Gegenüberstellung der Hydroxylkörper und der Nichthydroxylkörper nur deshalb eine gewisse Berechtigung, weil zwischen diesen beiden Körperklassen die Unterschiede in ihrem thermischen Verhalten besonders gross sind. Vorhanden sind sie aber zwischen allen Verbindungen, selbst zwischen solchen derselben Zusammensetzungsart.

Praktisch interessant sind die höheren Nullpunkte der Verdampfung; dass z. B. Glyzerin bei $+27.9°$ und darunter keinen Dampfdruck mehr äussert, es daher auch bei diesen Temperaturen nicht aus einer Lösung verdampfen kann. Nach statischen Dampfdruckbestimmungen von C. Drucker und E. Moles[1]) sind die Dampfdrucke von wässerigem Glyzerin bei 25°:

Glyzerin	15·5	25	35	50	60	75	85	92	98	%
Druck	23·0	22·0	20·2	17·4	14·8	10·5	8·0	4·0	0·4	mm

Nach dem Gesagten sind das die Drucke des Wassers in den Glyzerinlösungen.

In der Literatur finden sich in scheinbarem Widerspruch mit den gemachten Darlegungen mehrere Beispiele der Verdampfung von Mineralstoffen, deren Flüchtigkeit man sonst nur bei hohen Temperaturen kennt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 416, 433 (1910).

So hat P. Margueritte-Delacharlonny[1]) mitgeteilt, dass aus Lösungen von Natron oder Soda das Mitgehen des gelösten Stoffes mit dem Wasserdampf nicht nur beim Kochen, sondern auch bei ruhiger Verdampfung durch Reagenzpapier nachweisbar war. Dasselbe wurde in Räumen beobachtet, wo Eisenvitriol, Alaun und dergleichen aufbewahrt wurde. Weil die Reagenzpapiere gleichmässig und nicht fleckig gefärbt waren, meint der Verfasser, dass es sich nicht um Staub gehandelt hat.

Ferner fand G. H. Bailey[2]), dass wässerige Lösungen von Chlorkalium beim Eindampfen unzweifelhaft Salz verloren. Bei weiteren Versuchen beobachtete er als höchsten Verlust 44 mg Cäsiumchlorid aus einer 3·2 fach normalen Lösung auf ein Liter verdampften Wassers.

Dem entgegen stehen meine allgemeinen Erfahrungen über Reinheit einer Verdampfung, aus denen ich schliessen muss, dass es auch bei geringster Luftbewegung eine völlig reine Verdampfung ohne mechanische Mitnahme von Staub- und Flüssigkeitsteilchen nicht gibt.

Man braucht auch nur an die sogenannten Sonnenstäubchen zu denken, an die feinen in der Luft schwebenden, auf und nieder flirrenden Staubteilchen, die sichtbar werden, wenn ein Sonnenstrahl durch ein Zimmer gleitet. Die Luft trägt die feinen Stäubchen, trotzdem die Luftbewegung ausserordentlich gering und ohne Richtung ist.

Bei einer Verdampfung hängt die Unreinheit des Dampfes von der Dampfdichte und von der Dampfgeschwindigkeit ab. Man weiss, dass beider Zunahme die Unreinheit eines Dampfes verstärkt, man kennt aber noch nicht die quantitativen Verhältnisse.

Ich habe deshalb besondere Verdampfungsversuche angestellt. Sie werden an anderer Stelle ausführlicher besprochen; hier seien nur kurz die Ergebnisse mitgeteilt, die entschieden gegen eine wirkliche Verdampfung der Mineralsalze bei den fraglichen Temperaturen (gegen 80—100°) sprechen.

Es wurden wässerige Chlornatrium- und Chlorcalciumlösungen unter Atmosphärendruck mit Bestimmung der Dampfgeschwindigkeit im Apparat destilliert. Die Lösungen enthielten 10—20% Salz. Bei einem Versuche war noch ein niedrigsiedendes Terpen, bei einem anderen ein hochsiedendes der wässerigen Lösung zugesetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 91 (1887); nach Compt. rend. **103**, 1198 (1886).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 505 (1894); nach Journ. Chem. Soc. 445 (1894).

Das Ergebnis war, dass mit der Dampfgeschwindigkeit auch der Salzgehalt im Destillat stieg, und ferner, dass aus einem zylinderförmigen Kolben zehnmal schneller destilliert werden konnte, ehe dieselbe Salzmenge aus der Lösung mitgenommen wurde wie aus einem kugelförmigen.

Durch die grössere Dampfgeschwindigkeit, — es handelt sich um Geschwindigkeiten von 3—6 mm in 1 Sekunde — werden auch grössere Flüssigkeitströpfchen in die Höhe genommen. Für die stärkere Unreinheit des Dampfes aus einem Kugelkolben liegt die Erklärung auf der Hand; denn in einer Kugelblase wird der Dampfstrom sofort nach seiner Entwicklung eingeschnürt und beschleunigt.

Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck.

Angabe des Verfahrens bei Siedepunktsbestimmungen.

Von

C. v. Rechenberg und E. Brauer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 3. 20.)

Unter gleicher Überschrift wie diese Abhandlung hat der eine von uns[1]) vor einiger Zeit eine Untersuchung veröffentlicht, durch die nachgewiesen wurde, dass die gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen nach dem dynamischen Verfahren bei niedrigem Druck in den meisten Fällen unrichtig sind, weil das getrennt von dem Siedekolben zwischen Vorlage und Siedepunkt angebrachte Manometer einen Druck angibt, der je nach Destillationsgeschwindigkeit und Druckhöhe von dem Dampfdruck im Siederohr, wo die Temperatur beobachtet wird, sehr verschieden sein kann.

Die damalige Untersuchung bedurfte der Vervollständigung und mehr eingehenden Bearbeitung. Erst jetzt sind wir hierzu gekommen. Die Untersuchung bezog sich auf die Druckverhältnisse in dem ganzen Siedeapparat vom Siedegefässe an bis hinter der Vorlage. Sie führte zu dem Vorschlag, zur Vermeidung des Fehlers in der Siedepunktsbestimmung das Manometer nicht zwischen Vorlage und Luftpumpe, sondern am Siedekolben oberhalb des Siederohres anzubringen.

Unsere hier vorliegende Untersuchung soll zwei Aufgaben lösen:

1. Die Untersuchung der Druckverhältnisse in dem Teile des Apparates von oberhalb des Siederohres bis hinter der Vorlage.

---

[1]) C. v. Rechenberg, Journ. f. prakt. Chemie N. F. 79, 475 (1909).

2. Die Untersuchung der Temperatur- und Druckverhältnisse im Siederohr.

Hieran wollen wir eine Erörterung anschliessen, wie vielleicht eine genaue Bestimmung von Temperatur und Druck eines gesättigten Dampfes nach dem dynamischen Verfahren auszuführen wäre.

Das Druckgefälle im Siedeapparat vom obersten Teile des Siederohres an bis zur Luftpumpe.

Fig. 1 zeigt den zu unserer Untersuchung benutzten Apparat. Wir sehen links ein Manometer, das die Höhe des Druckes oberhalb im Siederohr angibt. Rechts ist ein Differenzmanometer, dessen einer

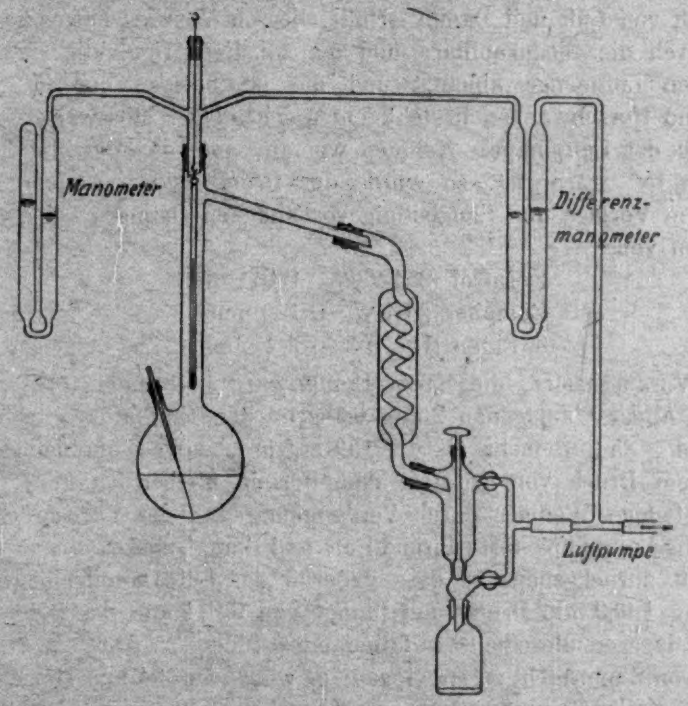


Fig. 1.
Versuchsanordnung zur Untersuchung des Druckgefälles während einer Destillation.

Schenkel dem Drucke im oberen Teile des Siederohres ausgesetzt ist, dessen anderer Schenkel mit der Rohrleitung zwischen Vorlage und Luftpumpe verbunden ist. Steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, so ist vom oberen Teile des Siederohres bis zur Luft-

pumpe kein Druckunterschied vorhanden. In Wirklichkeit zeigte das Quecksilber in dem einen Schenkel auch ohne Ansetzen der Luftpumpe und ohne Erhitzen der Flüssigkeit im Siedekolben stets eine Depression von 0·2 mm.

Überlegen wir uns zuvor, was in einem Destillationsapparate bei einer Destillation vor sich geht, wenn die Luftpumpe in Tätigkeit ist. Der dauernd entwickelte Dampf vertreibt sehr bald die Luft vollständig aus Kolben, Siederohr und dem Verbindungsstutzen zum Kühler. In diesen Räumen befindet sich der Dampf in strömender Bewegung. Im Kühler wird der Dampf verflüssigt bis auf den Rest, der bei der Temperatur des abtropfenden Destillates dampfförmig bleibt. Vom Kühler an bis zur Luftpumpe sind die Räume mit einem Gemisch von Luft und Dampf erfüllt, dessen Vorwärtsbewegung von der durch die Siedekapillare und die sonstigen Undichtigkeiten zugeführten Luftmenge abhängt und die im übrigen nur in einem Hin- und Herschwanken besteht, entsprechend der stossweisen Saugwirkung der Luftpumpe. Nehmen wir an, dass das Destillat in der Vorlage 15° warm ist, so würde der Druck seines in dem freien Raum in Vorlage und Saugleitung vorhandenen Dampfes bei der Destillation von

Isosafrol ($254{\cdot}93°_{760}$) 0·011 mm,
Campher ($204°_{760}$) 0·122 mm,
α-Pinen ($154{\cdot}75°_{760}$) 2·4 mm

sein. Vorausgesetzt, die Saugwirkung wäre bei einem vollkommen dichten Apparat auf genau 2 mm während der Destillation eingestellt, so würde, da nie mehr als die 15° entsprechende Dampfmenge von 0·011 mm Druck von Isosafrol dampfförmig bleiben kann, dagegen jedes etwaige Weniger durch Verdampfung aus der Vorlage ersetzt wird, die Luftpumpe fortwährend Luft und Dampf absaugen und dafür nur Luft zurückgeben, so dass dauernd das Luft-Dampfgemisch aus Luft von 1·989 mm Druck und Dampf von 0·011 mm bestände. Geschähe dagegen dieselbe Destillation mit α-Pinen, so wäre ein Arbeitsdruck von 2 mm nicht zu erzwingen; er würde auf 2·4 mm steigen und die ganze Saugleitung wäre ausschliesslich mit seinem Dampf erfüllt. —

Die zu den Versuchen benutzten Siedekolben waren in ihrem grössten Durchmesser 85 und 80 mm weit. Das Siederohr war 20 mm weit und bis zum Verbindungsrohr mit dem Kühler 150 mm hoch. Für die vorliegende Versuchsreihe ist die Höhe des Siederohres gleichgültig. Von Bedeutung dagegen ist die Weite des Verbindungsrohres,

die bei den einen Versuchen 7 mm, bei den anderen 5·5 mm betrug. Das Differenzmanometer hatte eine lichte Weite des Schenkels von 15 mm.

Als Versuchsflüssigkeit wurde zu allen Versuchen reines Isosafrol verwendet.

Die Destillationsgeschwindigkeit ist durch die Tropfenzahl in einer Sekunde angegeben. Sobald die Temperatur im Siederohr konstant geworden war, wurden die Tropfen des Destillats mit der Stoppuhr in der Hand gezählt. Das Tropfengewicht betrug 0·035 g.

Dampfdruckgefälle bei Siedepunktsbestimmungen.

Verbindungsrohr vom Siederohr zum Kühler 7 mm lichte Weite.

	Erhitzung	Tropfen/1 Sek.	Luftpumpe	Luftkapillare	Diff.-Manometer
1.	ohne	0	ohne	ohne	0·2 mm
	„	0	20 mm	„	0·2 „
	mit	0	20 „	„	0·2 „
	„	1·2	20 „	„	0·2 „
	„	2·2	20 „	„	0·2 „
	„	3·4	21 „	„	0·8 „
	„	ca. 5	22 „	„	2·0 „
2.	ohne	0	20 „	mit	0·2 „
	mit	1·2	20 „	„	0·2 „
	„	2·2	20 „	„	0·2 „
	„	3·4	20 „	„	0·8 „
	„	ca. 5	20 „	„	2·0 „
3.	ohne	0	6 „	ohne	0·2 „
	„	0	6 „	mit	0·4 „
	mit	0·6	6 „	„	0·4 „
	„	1·1	6 „	„	0·4 „
	„	1·3	6 „	„	0·6 „
	„	2·6	6 „	„	1·6 „
	„	2·9	6 „	„	2·7 „
	„	4·5	6 „	„	6·7 „
	ohne	0	6 „	„	0·2 „
4.	„	0	ohne	ohne	0·2 „
	„	0	2 „	„	0·4 „
	„	0	2 „	mit	0·7 „
	mit	2·0	2 „	„	3·1 „
	„	2·2	2 „	„	3·6 „
	„	3·0	2 „	„	5·9 „
	„	3·5	2 „	„	9·0 „
	„	1·8	2 „	„	3·4 „
	„	1·5	2 „	„	2·5 „

Erhitzung	Tropfen/1 Sek.	Luftpumpe	Luftkapillare	Diff.-Manometer
mit	1·1	2 mm	mit	1·6 mm
„	0·25	2 „	„	0·6 „
ohne	0	ohne	„	0·2 „

Verbindungsrohr vom Siederohr zum Kühler 5·5 mm lichte Weite.

	Erhitzung	Tropfen/1 Sek.	Luftpumpe	Luftkapillare	Diff.-Manometer
5.	ohne	0	ohne	ohne	0·2 mm
	„	0	20 mm	„	0·2 „
	mit	0	20 „	„	0·2 „
	„	1·1	20 „	„	0·2 „
	„	2·5	21 „	„	1·0 „
	„	4·0	22·5 „	„	2·7 „
	„	ca. 5	24·5 „	„	4·4 „
6.	„	1·2	20 „	mit	0·2 „
	„	2·5	20 „	„	1·0 „
	„	3·6	20 „	„	2·3 „
	„	4·5	20 „	„	3·5 „
7.	„	0	20 „	ohne	0·2 „
	„	1·2	20 „	„	0·2 „
	„	2·5	20·5 „	„	0·7 „
	„	3·4	21·5 „	„	1·6 „
	„	4·0	23 „	„	2·7 „
	„	ca. 5	24 „	„	4·3 „
8.	ohne	0	ohne	„	0·2 „
	„	0	20 „	„	0·2 „
	mit	0	20 „	„	0·2 „
	„	1·0	20 „	„	0·2 „
	„	2·5	20·5 „	„	0·8 „
	„	3·5	21·5 „	„	2·0 „
	„	4·0	23·5 „	„	3·2 „
	„	ca. 5	25 „	„	5·0 „
9.	„	3·3	6 „	mit	4·8 „
	„	1·6	6 „	„	1·1 „
	„	1·0	6 „	„	0·9 „
10.	ohne	0	ohne	ohne	0·2 „
	„	0	2 „	mit	0·2 „
	mit	1·1	2 „		2·7 „
	„	1·5	2 „	„	4·0 „
	„	2·0	2 „	„	5·3 „
	„	3·0	2 „	„	8·6 „
	„	4·0	2 „	„	12·2 „
	„	1·2	2 „	„	8·2 „

Die Versuche ergaben, dass im Siederohr ein messbar höherer Druck herrscht als in oder hinter der Vorlage. Sie haben somit die eingangs erwähnten Versuche des einen von uns vollauf bestätigt.

Der nach üblicher Weise hinter der Vorlage beobachtete Druck entspricht nur bei höherem Druck und langsamer Verdampfung der im Siederohr beobachteten Temperatur. Im übrigen ist der wahre Sättigungsdruck höher. Der beobachtete grösste Druckunterschied war 12 mm; es sind aber grössere Unterschiede als 12 mm nicht ausgeschlossen:

1. mit der Verengerung des Verbindungsrohres des Siederohres mit dem Kühler,
2. mit der Abnahme des Arbeitsdruckes,
3. mit der Destillationsstärke,

oder gehen wir auf die gemeinsame Ursache der drei Faktoren zurück, so wächst er mit der Geschwindigkeit des strömenden Dampfes im Verbindungsrohr.

Die umstehenden zwei Diagramme geben anschaulicher als die Versuchstabelle die Grösse der Druckunterschiede wieder.

Einleuchtender wird der Einfluss der Dampfgeschwindigkeit auf die Druckgefälle, wenn die Geschwindigkeiten für die zwei Weiten des Verbindungsrohres 7 und 5·5 mm bei den drei Versuchsdrucken 20, 6 und 2 mm berechnet werden. Die Berechnung konnte geschehen, weil die Destillationsmenge in der Zeiteinheit bekannt war.

Das Molekulargewicht m des Isosafrols,

$$CH_2\left\langle{O(4) \atop O(3)}\right\rangle C_6H_3CH = CHCH_3(2),$$

ist 162 und die Formel für das spezifische Gewicht eines Dampfes in Kilogramm von einem Kubikmeter lautet[1]):

$$g = \frac{p}{T} m \cdot 0{\cdot}01605\,,$$

wenn der Dampf den Gasgesetzen folgt, was bei diesen niedrigen Drucken anzunehmen ist. In der Formel drückte p den Druck in Millimetern aus und T die absolute Dampftemperatur bei dem Drucke p. Zu erwähnen ist noch, dass das Gewicht von einem Tropfen Isosafrol zu 0·0350 g gefunden wurde, und dass der Querschnitt eines Rohres von 7 mm lichter Weite gleich 0·0000385 qm ist und der eines Rohres von 5·5 mm Weite 0·00002376 qm.

---

[1]) Siehe v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation, Leipzig, S. 321.

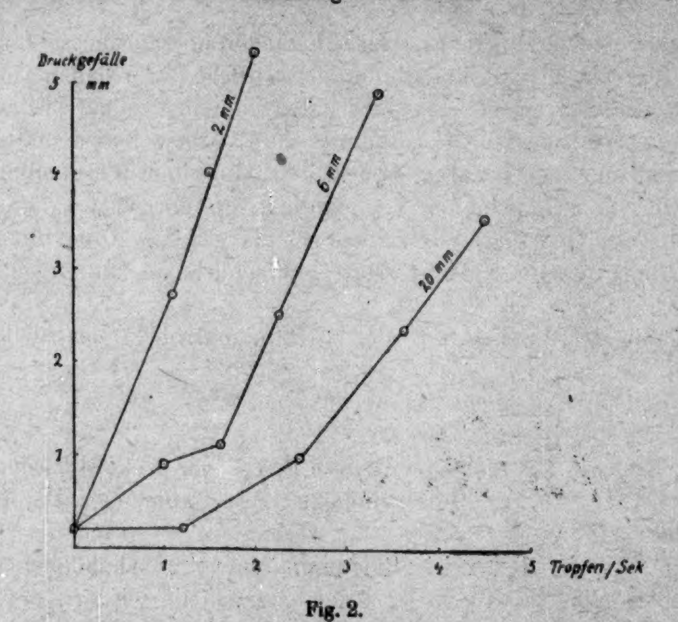


Fig. 2.

Destillation von Isosafrol bei 20, 6 u. 2 mm. Verbindungsrohr zum Kühler 7 mm weit.

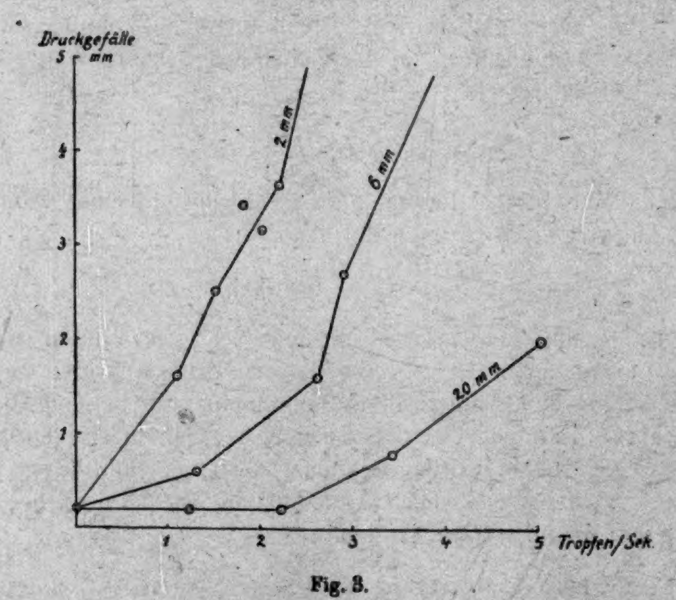


Fig. 3.

Destillation von Isosafrol bei 20, 6 u. 2 mm. Verbindungsrohr zum Kühlerrohr 5·5 mm weit.

Als Beispiel sei die Dampfgeschwindigkeit von Isosafrol durch ein Rohr von 7 mm Weite bei 20 mm Druck und einem Tropfen Destillat in einer Sekunde berechnet. Die Formel in Ziffern ist:

$$g = \frac{20}{273 + 135{\cdot}6} \cdot 162 \cdot 0{\cdot}01605 = 0{\cdot}1273 \text{ kg von 1 cbm.}$$

Danach nimmt 0·000035 kg Isosafroldampf von 20 mm Druck und 135·6° C. einen Raum von 0·000275 cbm ein, und da sich dies Volum in einer Sekunde um seine Grösse in dem Rohr von 0·0000385 qm Querschnitt fortbewegt, so geschieht das mit einer Geschwindigkeit (Volum/Querschnitt) von

$$0{\cdot}000273/0{\cdot}0000385 = 7{\cdot}09 \text{ m in 1 Sek.}$$

In der nachstehenden Tabelle sind die Stromgeschwindigkeiten der gesättigten Dämpfe von 760, 20, 6, 2 und 0·1 mm *Hg*-Druck durch Rohre von 35, 20, 7 und 5·5 mm lichter Weite angegeben, wenn in 1 Sekunde 0·035 g Destillat aufgefangen wird. Die Rohrweiten 35 und 20 mm beziehen sich auf die weiterhin aufgeführten Versuche des Temperatur- und Druckabfalls im Siederohr und ebenso die Druckangabe 0·1 mm.) Zum Vergleich zwischen verschieden flüchtigen Substanzen sind noch das leichtflüchtige Wasser und das schwerflüchtige Dibenzylketon in ihren Dampfgeschwindigkeiten berechnet.

Alle diese Geschwindigkeitsberechnungen gelten nur unter der Voraussetzung, dass die der Rechnung zugrunde liegende Substanzmenge im ganzen Rohr auch vollständig Dampf war. Wenn aber in dem zum Kühler absteigenden Verbindungsrohr ein Teil des Dampfes verflüssigt und infolgedessen ein kleineres Dampfvolum durch das Rohr strömt, so geschieht das auch mit entsprechend kleinerer Geschwindigkeit.

Die Sättigungstemperaturen dieser als Flüssigkeiten verdampfenden Substanzen sind:

Dibenzylketon $(C_6H_5CH_2)_2CO$, Mol 210, $330{\cdot}5^\circ_{760}$, $198{\cdot}38^\circ_{20}$, $170{\cdot}21^\circ_6$, $147{\cdot}1^\circ_2$, $98{\cdot}3^\circ_{0\cdot1}$[1]);

Isosafrol, $CH_2\left\langle\begin{matrix}O(4)\\O(3)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH = CHCH_2(1)$, Mol 162, $254{\cdot}95^\circ_{760}$, $135{\cdot}6^\circ_{20}$, $110{\cdot}15^\circ_6$, $89{\cdot}3^\circ_2$, $44{\cdot}8^\circ_{0\cdot1}$[2]);

Wasser, H_2O, Mol 18, 100°_{760}, $22{\cdot}14^\circ_{20}$, $3{\cdot}76^\circ_6$, $-10{\cdot}87^\circ_2$.

---

[1]) S. Young, Journ. Chem. Soc. **59**, 626 (1891). Nach Dührings Gesetz berechnet.

[2]) E. Brauer, nicht veröffentlichte Bestimmungen aus dem Physik.-chem. Labor. von Schimmel & Co. in Leipzig-Miltiz.

Die Geschwindigkeitszahlen für den Dampfdruck von 760 mm sind nicht genau, weil der Dampf bei diesem Druck 2 und 3, in einzelnen Fällen 5—7% Doppelmolekel enthält. Der Fehler ist jedoch unwesentlich.

Die Berechnung für die Rohrweite von 35 mm geschah, weil das die Weite des Siederohres bei den Hansenschen Versuchen ist und Dibenzylketon mit seinem Siedepunkt zwischen den Siedepunkten der von ihm benutzten Substanzen liegt.

Dampfgeschwindigkeiten bei 0·035 g Destillat in 1 Sekunde.

a) Dampfdichte in kg/cbm, b) Dampfgeschwindigkeiten in m/Sek.

	Rohrweite 35 mm, Querschnitt 0·000962 qm									
	760 mm		20 mm		6 mm		2 mm		0·1 mm	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)
Dibenzylketon	—	—	0·1429	**0·25**	—	—	0·01604	**2·27**	0·000907	**40·1**
	Rohrweite 20 mm, Querschnitt 0·00 031 416 qm.									
Isosafrol . . .	—		0·1232	**0·87**	0·0408	**2·73**	0·01435	**7·76**	0·000818	**136·2**
Wasser	0·5894	0·18	0·0196	**5·67**	0·00626	**17·8**	0·002205	**50·5**	—	—
	Rohrweite 7 mm, Querschnitt 0·0 000 385 qm.									
Dibenzylketon	4·2435	**0·21**	0·1429	**6·36**	0·0455	**19·97**	0·01604	**56·6**	0·000907	**1002**
Isosafrol . . .	3·7284	**0·24**	0·1282	**7·09**	0·0408	**22·29**	0·01435	**63·4**	0·000818	**1112**
Wasser	0·5894	**3·14**	0·01959	**46·4**	0·00626	**145·2**	0·002205	**412**	—	—
	Rohrweite 5·5 mm, Querschnitt 0·00 002 376 qm.									
Dibenzylketon	4·243	**0·35**	0·1429	**10·31**	0·0455	**32·36**	0·01604	**91·75**	0·000907	**1620**
Isosafrol . . .	3·7284	**0·30**	0·1282	**11·49**	0·0408	**36·1**	0·01435	**102·7**	0·000818	**1801**
Wasser	0·5894	**5·09**	0·01959	**75·2**	0·00626	**235·3**	0·002205	**669**	—	—

Wir kommen nun zur Erklärung des Druckgefälles in dem Teile des Siedeapparates vom Verbindungsrohr des Siederohrs mit dem Kühler bis zur Luftpumpe.

Ein jeder strömende Dampf hat zur Voraussetzung der einseitig gerichteten Bewegung ein Druckgefälle und, wenn der Dampf gesättigt bleibt, auch ein Temperaturgefälle, denn der Dampf bewegt sich nur deshalb und solange in der Strömungsrichtung weiter, weil und solange dort weniger Dampfmoleküle seiner Art vorhanden sind, also dort ein kleinerer Druck dieses Dampfes herrscht. Gehemmt wird die Molekularbewegung durch die Reibung.

Die Reibung nimmt bei gleichen übrigen Bedingungen im Verhältnis zur Dampfgeschwindigkeit zu, so dass das erst unmerkbare Druckgefälle für unsere Untersuchungsverfahren erkennbar wird, anschwillt und grosse Beträge annimmt.

Unsere Versuchstabelle zeigt in der Tat, dass das Druckgefälle im Verhältnis zur Destillatmenge innerhalb derselben Rohrweite grösser wird, und aus den Zahlen der Tabelle der Dampfgeschwindigkeiten ergibt sich, dass es annähernd proportional mit der Dampfgeschwindigkeit zunimmt.

Hiernach ist der bei unseren Destillationsversuchen beobachtete Druckabfall vom Verbindungsrohr an bis hinter die Vorlage mit Recht als eine Stauung des Dampfstromes zu bezeichnen. Sie wird merkbar bei einer Dampfgeschwindigkeit im Verbindungsrohr von etwa 20 m/Sek., unter der Voraussetzung, dass das Verbindungsrohr gegen Abkühlung nicht geschützt ist, aber für die Geschwindigkeitsberechnung trotzdem das gesamte Destillat in dem Verbindungsrohr dampfförmig angenommen wird.

Als wichtiges praktisches Ergebnis folgt aus den Untersuchungen, dass alle nach dem dynamischen Verfahren ausgeführten Siedepunktsbestimmungen unrichtig und zwar mit zu niedrigem Druck bzw. mit zu hoher Temperatur angegeben sind, bei denen der Druck nicht am Siederohr, sondern an oder hinter der Vorlage beobachtet wurde, wenn sich die Dampfgeschwindigkeit im Verbindungsrohr unter der oben genannten Voraussetzung grösser als etwa 20 m/Sek. berechnet.

Bei dieser fehlerhaften Siedepunktsbestimmung handelt es sich nicht um kleine Ungenauigkeiten, denn bei Isosafrol z. B. entspricht eine falsche Beobachtung des Dampfdruckes von 19 statt 20 mm für diesen einen Millimeter immerhin einem Fehler von 1·1°, bei der Beobachtung aber von 5 statt 6 mm einen Fehler von 3·5°.

Aus der Tabelle der Dampfgeschwindigkeiten ergeben sich auch einige interessante allgemeine Schlussfolgerungen.

Unter der Voraussetzung gleicher Destillatmenge nimmt die Dampfgeschwindigkeit mit dem grösseren Molekulargewicht und dem höheren Siedepunkt einer Substanz nicht zu, sondern ab, so dass die Gefahr einer falschen Bestimmung von Sättigungstemperatur und -Druck wegen mangelnder Konstanz des Druckes in der Apparatur bei leicht flüchtigen Substanzen sogar grösser ist als bei schwerflüchtigen. Es ist zwar der Temperaturwert der Druckeinheit bei leichtflüchtigen Substanzen kleiner als bei schwerflüchtigen. Dafür ist aber die Temperatur unter der Voraussetzung gleichen Druckes so viel niedriger, dass

trotzdem der Bestimmungsfehler bei niedrig siedenden Flüssigkeiten leicht grösser wird als bei hoch siedenden.

Wird deshalb, wie es zur Siedepunktsbestimmung des Wassers nach manchen Vorschriften heisst, lebhaft destilliert, so dass das Destillat in zusammenhängendem Strahl aus dem Kühler läuft, so wird eine Dampfstauung und Drucksteigerung im Apparat auch bei weitestem Verbindungsrohr zum Kühler wohl sicher eintreten.

Die Geschwindigkeitstabelle enthält bei 2 mm und besonders bei 0·1 mm Druck Geschwindigkeiten, die zum Teil sogar grösser sind als die Molekulargeschwindigkeiten bei den betreffenden Temperaturen, was in Wirklichkeit selbstverständlich unmöglich ist. In diesen Fällen steigt der Druck im Siederohr so stark, bis das spezifische Volumen genügend klein geworden und die Geschwindigkeit genügend herabgedrückt ist. Jede Steigerung der Heizung erhöht nur den Dampfdruck im Siederohr und Verbindungsrohr, jede weitere Herabsetzung des Arbeitsdruckes an der Luftpumpe verschiebt nur das Druckgefälle; dieses selbst bleibt aber nahezu unverändert und ebenso die Destillatmenge. Nur durch eine entsprechende Erweiterung von Siederohr und Verbindungsrohr mit Kühler kann dann die Destillation wieder gefördert werden.

Es ist deshalb ein Fehlschluss, wenn man denkt, es ist vorteilhafter mit möglichst niedrigem Arbeitsdruck zu destillieren, am liebsten mit einer Quecksilberluftpumpe, trotz ihrer Unbequemlichkeit und Zerbrechlichkeit. Ihr Arbeitsdruck von etwa 0·01 mm wird im Siederohr doch soweit erhöht, als wenn mit einer guten mit Dampf oder elektrisch betriebenen Luftpumpe mit einem Arbeitsdruck von 0·1 mm destilliert wird.

Die Reibungsgrösse hängt von der Einrichtung des ganzen Apparates ab, ist also für jeden Apparat verschieden. Wir haben die Dampfgeschwindigkeit als den Massstab ceteris paribus für eine Reibungsgrösse nur für die Weite des Verbindungsrohres berechnet und die Zahlen dann in unserer Betrachtung zu der Grösse der ermittelten Druckgefälle in Beziehung gesetzt, so als ob in dem Verbindungsrohr die einzige in Betracht zu ziehende Reibung entsteht. Dass es die hauptsächliche Ursache der Reibung ist, ergibt sich aus dem ungefähren proportionalen Verhalten der Druckunterschiede zu den Dampfgeschwindigkeiten, wie sie sich aus den Änderungen der Weite des Verbindungsrohres und aus den Änderungen des Arbeitsdruckes und der Destillationsstärke ergeben. Aber die alleinige Ursache der Druckgefälle ist die Molekularreibung im Verbindungsrohr nicht; alle Räume bis zur

Luftpumpe nehmen daran teil, besonders Hahnbohrungen, lange, enge Schlauchverbindungen. So vergrösserte zuweilen eine übersehene kleine Unreinheit der Bohrung durch zu reichlich gegebene Hahnschmiere das Druckgefälle so stark, dass der Versuch abgebrochen werden musste.

Jedenfalls sind die Zahlen zum Vergleich unter sich brauchbar, aber als absolute Zahlen auf andere Apparate kaum genau übertragbar.

Unterschied im Druckgefälle im geschützten und nicht geschützten Rohr.

Bei den bisher mitgeteilten Versuchen war das Verbindungsrohr zum Kühler gegen Abkühlung nicht geschützt. Bei der Berechnung der Geschwindigkeiten ist jedoch angenommen, dass die ganze Destillatmenge im Verbindungsrohr Dampf gewesen ist, während in Wirklichkeit ein Teil davon verflüssigt war und an der Dampfstauung nicht teilnahm. Es ist deshalb die wahre Grenze der Merkbarkeit des Druckgefälles noch etwas niedriger als 20 m/Sek. Dampfgeschwindigkeit zu setzen.

Um auch den Einfluss des Wärmeschutzes um das Verbindungsrohr festzustellen, wurde eine besondere Versuchsreihe ausgeführt. Das an dem Siederohr oben angesetzte, nach unten geneigte Verbindungsrohr zum Kühler hatte eine lichte Weite von 7 mm und war 300 mm lang. Der Druck am Manometer hinter der Vorlage wurde auf genau 2 mm gehalten, so dass also wie bisher der Dampfdruck im obersten Teile des Siederohres gleich der Summe des Arbeitsdruckes (in diesem Falle 2 mm) und dem an dem Differenzmanometer gemessenen Druckunterschied war. Der Wärmeschutz bestand in einer Umwicklung mit Filz. Destilliert wurde wieder Isosafrol. Die Destillationsstärke ist durch die Tropfenzahl in einer Sekunde angegeben.

Versuche mit und ohne Wärmeschutz des Verbindungsrohres.

Tropfen		Druck-Unterschied
0	kalt, ohne Luftpumpe	0·1 mm
0	„ mit „ , Luftkapillare .	0·2 „
	Heizung.	
0·6	Mit Wärmeschutz, Luftkapillare . . .	0·8 „
1·4	„ „ „ . . .	2·5 „
2·5	„ „ „ . . .	5·6 „
4·5	„ „ „ . . .	11·8 „
4·5	Ohne „ „ . . .	10·5 „
2·8	„ „ „ . . .	6·0 „
1·8	„ „ „ . . .	3·1 „
0·9	„ „ „ . . .	1·3 „

Beistehendes Diagramm fasst die Versuche übersichtlich zusammen. Auf der Ordinate ist der Druckabfall in Millimetern eingetragen. Auf der Abszisse die Tropfenzahl in Sekunden.

Durch den Wärmeschutz des Verbindungsrohres wird das Druckgefälle grösser, was bei Verstärkung der Destillation besonders deutlich wird. Beides entspricht ganz der Erwartung, denn durch das geschützte Rohr strömt eine grössere Dampfmenge. Es ist also unter der Voraussetzung gleicher Destillatmengen die Dampfgeschwindigkeit und damit die Reibung verstärkt.

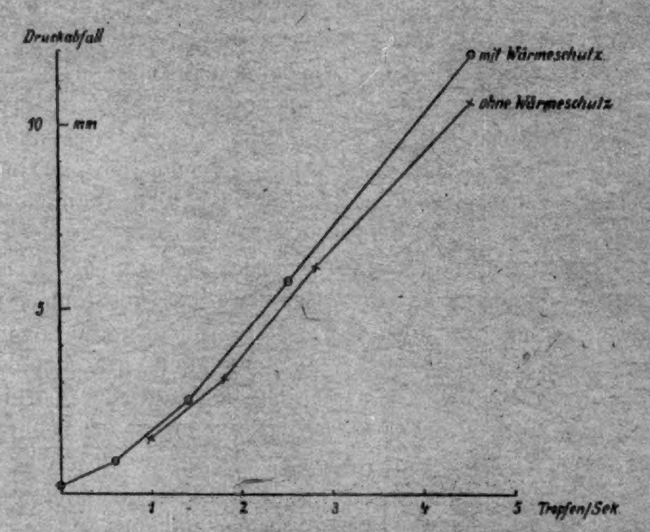


Fig. 4. Druckabfall bei und ohne Wärmeschutz.

Temperatur- und Druckabfall im Siederohr.

Wichtig war es für uns weiter, die Vorgänge innerhalb des Siederohres zu untersuchen, die für die Beurteilung einer Siedepunktsbestimmung deshalb von Bedeutung sind, weil das Thermometer mit seiner Quecksilberkugel gewöhnlich im unteren Teile des Siederohres, d. i. des verlängerten Halses des Siederohres, angebracht ist.

Das Verhalten des Dampfes im Siederohr ist bis jetzt nur thermisch untersucht und zwar durch zahlreiche Versuche von F. Krafft und seinen Schülern[1]).

[1]) Berl. Ber. **28**, 2588 (1895); **29**, 1316, 2240 (1896); **32**, 1623, 1633 (1899); **33**, 3207 (1900); **36**, 1690, 4339, 4344 (1903); **38**, 242, 254, 262 (1905); **40**, 4755, 4779 (1907); **42**, 202, 210 (1909).

Sie destillierten mit einer Quecksilberluftpumpe mit einem Arbeitsdruck an der Luftpumpe im Vakuum des Kathodenlichtes von etwa 0·01 bis 0·001 mm Druck. Der Druck des Dampfes im Siederohr wurde nicht gemessen. Wenn man die Temperaturen als Sättigungstemperaturen auffasst, wozu man bei den Krafftschen Versuchen wegen der Dampfkondensation an den Wandungen des Siederohres sicher berechtigt ist, so kann nach den von anderen Forschern bestimmten Dampfdrucken geschlossen werden, dass in dem einen Falle bei einer Quecksilberdestillation der Dampf im Siederohr oben einen Druck von 3 mm, unten von 7 mm hatte, in einem anderen Falle oben von etwa 0·5 mm, bei anderen Versuchen etwa 0·1 bis 0·2 mm, statt des angegebenen Kathodenlichtdruckes.

Als sehr wichtige Tatsache fand Krafft, dass die Dampftemperaturen im Siederohr ungleich sind, dass sie stets von unten nach oben abnehmen. In seiner seltsamen Dampfsäulentheorie gibt er diesen Temperaturabnahmen eine Deutung, die nicht zutreffend ist. Er behauptet, dass die Temperaturabnahme durch die Schwere der Dämpfe veranlasst sei. Mit der Schwerkraft kann man jedoch das Temperaturgefälle unmöglich in Zusammenhang bringen. Der Schwerkraft sind die Dämpfe bei den kurzen Wegen und der grossen Geschwindigkeit ihrer Fortbewegung sicher entzogen. Man sehe die Geschwindigkeiten bei 0·1 mm Druck in unserer Tabelle der Dampfgeschwindigkeiten an.

Die Krafftschen Versuche geschahen im allgemeinen mit einem gegen Abkühlung nicht geschützten Siederohr. Im geschützten Siederohr wurden die Temperaturabnahmen kleiner gefunden, auch durch Änderung der Heizstärke wurden sie nach seiner Angabe beeinflusst.

Die Untersuchung von Hansen der Vorgänge im Siederohr bei einem Arbeitsdruck von 0·01 bis 0·001 mm.

Eine interessante eingehende Untersuchung widmete Chr. H. Hansen[1]), ein Schüler Kraffts der Frage, indem er das Temperaturgefälle im Siederohr unter Änderung der Bedingungen feststellte.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 65 (1910). Die Hansensche Abhandlung ist mit einer sehr gehäuften Polemik gegen den einen von uns durchsetzt, der die Krafftsche Annahme, dass seine Temperaturbestimmungen ohne jede Angabe des Dampfdruckes Siedepunktsbestimmungen seien, verneint und die Temperaturgefälle nicht durch die Schwerkraft, sondern durch Dampfstauungen durch Molekularreibung erklärt hatte. Hansen gibt in der oben angeführten Abhandlung den ersten Einwand zu, verwirft aber die Erklärung des Temperaturgefälles durch Dampfstauung, ohne jedoch auch die Schwerkraft als Ursache gelten zu lassen. S. Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 628 (1910).

Sein Destillationsgefäss war ein 400 mm hoher Cylinder, der von einem Mantel umgeben war, in dem sich ein Dampf von je nachdem höherer, etwa gleicher oder wenig niedrigerer Temperatur befand, als der Dampf der Versuchsflüssigkeit hatte, oder der auch ohne Wärmemittel war. Die Versuchsflüssigkeit wurde elektrisch erhitzt unter Angabe der Stromstärke in Ampères. Er änderte die Heizstärke bei den Versuchen, jedoch höchstens bis zum doppelten Betrage, meist nur um 30 bis 50%.

Da die Destillatmenge nicht angegeben und der Druck des Dampfes der Sache nach nicht bestimmbar ist, kann die Dampfgeschwindigkeit nicht berechnet und keine bindende Schlussfolgerung für die Reibung des Dampfes gezogen werden. Immerhin ist hierfür die Angabe wichtig, dass sein Siederohr zwar sehr weit war, bei den massgebenden Versuchen 35 mm im Lichten, dass es aber nach der Zeichnung des Apparates mit einem sehr engen Rohr in dem Kühler mündete.

Die Temperaturen im Siederohr wurden an verschiedenen Stellen durch Quecksilberthermometer beobachtet, bei einer Versuchsreihe durch elektrische Temperaturbestimmung. Der Arbeitsdruck, d. h. der von der Saugleitung zwischen Vorlage und Luftpumpe vorhandene Druck war dem Leuchten des Kathodenlichtes entsprechend gegen 0·01 bis 0·001 mm *Hg*.

Zu den Siedeversuchen wurde Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Dotriakontan ($C_{32}H_{66}$) gewählt.

Es folgen die Hansenschen Versuche: Wegen des hydrostatischen Druckes befindet sich die erhitzte Flüssigkeit bei solch niedrigen Drucken nicht in siedender Bewegung, sondern sie verdampft nur von der Oberfläche aus. Nach der Temperaturhöhe der Dämpfe im Siederohr lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit berechnen, dass der Dampfdruck etwa 0·1 bis 0·15 mm betrug. Der Siedepunkt des oben in der Tabelle der Dampfgeschwindigkeiten angeführten Dibenzylketons liegt zwischen den Siedepunkten der Laurinsäure und der Myristinsänre.

Zum besseren Verständnis erschien es notwendig, alle Versuche anzuführen. Wir haben aber die Versuche mit gleicher Heizstärke und gleicher Manteltemperatur in ihren Mittelwerten zusammengefasst, falls nicht die Dampftemperaturen allzu verschieden waren.

t_a bedeutet die Aussentemperatur, d. h. die Temperatur des Mantels, der das Siederohr umgibt, t_o, t_m, t_u die Temperaturen des oberen, mittleren und unteren Thermometers im Siederohr. Die Angabe unten—mitte und mitte—oben drückt die Entfernung der unteren Thermometerkugel von der mittleren und der mittleren von der oberen aus.

Tabelle der Hansenschen Siedeversuche in Graden bei 0·01 bis 0·001 mm Arbeitsdruck (d. h. Druck an der Luftpumpe).

Laurinsäure, Thermometer unten—mitte 8·0 cm, mitte—oben 9·5 cm.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
1.	78·0	87·2	19·6	67·6	7·6	60·0	2·0

(Einzelner, wohl verunglückter Versuch.)

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
2.	89·8	96·4	2·0	94·4	6·1	88·3	2·0
3.	92·7	92·1	2·3	89·8	5·4	84·4	1·5

Laurinsäure, Thermometer unten—mitte 9·5 cm, mitte—oben 10·5 cm.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
4.	107·5	99·5	2·5	97·0	6·0	91·0	2·0
5.	87·0	94·3	2·3	92·0	6·5	85·5	2·0
6.	90·0	90·7	2·2	88·5	7·5	81·0	1·5

Myristinsäure, Thermometer unten—mitte 8·0 cm, mitte—oben 10·0 cm.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
7.	105·5	110·1	2·5	107·6	22·0	85·6	1·5
8.	105·5	110·7	3·8	106·9	9·7	97·2	1·5
9.	106·0	112·8	3·8	109·0	8·6	100·6	1·7
10.	104·3	116·2	4·9	111·3	5·0	106·3	2·0

Myristinsäure, Thermometer unten—mitte 8·5 cm, mitte—oben 6·5 cm. Drei einzelne, trotz gleicher Heizung und gleicher Manteltemperatur, sehr ungleiche Versuche.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
11.	91·0	110·2	10·7	99·5	13·1	86·4	2·0
12.	91·0	113·0	6·4	106·6	10·2	96.4	2·0
13.	91·0	113·6	4·6	109·0	4·6	104·4	2·0

Myristinsäure, zwei Thermometer mit 18·5 cm Unterschied.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
14.	106	111·4	11·3	—	—	100·1	1·5

(Deckt sich mit Versuch 8.)

Palmitinsäure, Thermometer unten—mitte 8·5 cm, mitte—oben 8·0 cm.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
15.	127·5	135·2	2·8	132·4	4·7	127·7	2·25
16.	126·9	131·2	2·7	128·5	3·6	124·9	1·75

Stearinsäure, zwei Thermometer mit 10 cm Unterschied, unteres 6 cm über der Flüssigkeit.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
17.	132·0	134·5	8·0	126·5	—	—	2·0
18.	132·0	137·4	3·4	134·0	—	—	2·5
19.	132·5	142·3	2·3	140·0	—	—	3·0
20.	131·8	128·5	3·7	124·8	—	—	1·5
21.	125·0	136·6	6·6	130·0	—	—	2·0
22.	140·8	143·5	4·3	139·2	—	—	2·0
23.	141·0	141·4	4·0	137·4	—	—	1·5
24.	144·0	144·3	3·8	140·5	—	—	2·0

Stearinsäure, zwei Thermometer mit 18 cm Unterschied.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
25.	145·1	148·6	10·7	—	—	137·9	2·0
26.	141·0	142·4	12·0	—	—	130·4	1·5

Dotriacontan, zwei Thermometer mit 8 cm Unterschied.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
27.	184·0	201·2	5·2	—	—	196·0	2·0
28.	184·0	198·0	7·0	—	—	191·0	2·5
29.	184·0	200·6	6·4	—	—	194·2	2·5
30.	184·0	202·5	6·3	—	—	196·2	2·5
31.	184·0	207·3	5·7	—	—	201·6	3·0
32.	208·0	206·6	6·4	—	—	200·2	3·0
33.	208·0	211·0	3·5	—	—	207·5	2·5
34	208·0	214·0	4·0	—	—	210·0	3·0
35.	208·0	208·0	2·5	—	—	205·5	3·0

Dotriacontan, drei Thermometer, unten—mitte 8·5 cm, mitte—oben 8·0 cm, das untere Thermometer 4 cm über der Flüssigkeit.

	t_a	t_u	Diff.	t_m	Diff.	t_o	Amp.
36.	190·0	209·6	6·2	203·4	8·0	195·4	2·0
37.	190·0	205·3	7·7	197·6	10·0	187·6	2·0
38.	192·0	208·0	7·9	202·1	11·5	190·6	2·5
39.	192·0	210·9	5·8	205·1	7·6	197·5	2·5

Eins fällt einem aus der Versuchstabelle wohl zuerst auf, dass die Temperaturen und auch ihre Unterschiede trotz gleicher Heizstärke und gleicher Manteltemperatur oft verschieden, zum Teil sehr verschieden sind. Man vergleiche die Nummern 7 und 8, 11, 12 und 13, 28, 29 und 30, 34 und 35, 36 und 37, 38 und 39. Hierfür gibt es nur eine Erklärung. Für die Grösse der Dampfentwicklung ist die Heizung in Ampères angegeben, aber als Arbeitsdruck wurde nur die sehr ungefähre Angabe gemacht, dass die Luft in der Saugleitung so verdünnt war, dass das Kathodenlicht leuchtete, d. h. dass sie einen Quecksilberdruck von ungefähr 0·01 bis 0·001 mm hatte. Angenommen der Dampfdruck im Siederohr betrüge schwankend je nach Heizung gegen 0·1 mm, so würde ein Steigen oder Fallen dieses Druckes um nur 0·001 mm bei diesen hochsiedenden Substanzen ein Mehr oder Weniger der Dampftemperaturen um schätzungsweise 5° ausmachen. Es ist nicht möglich, nur mit dem schwankenden Massstabe des Kathodenlichtes, den Arbeitsdruck von Versuch zu Versuch so genau festzuhalten. Damit ist freilich eine Unsicherheit der Versuchsergebnisse gegeben, die besonders die absoluten Zahlen, weniger wohl deren Unterschiede bei ein und demselben Versuche trifft.

Folgende Ergebnisse lassen sich jedoch aus den Versuchen sicher feststellen.

1. Die Dampftemperatur im Siederohr nimmt von unten nach oben ab, in einzelnen Fällen bis über 20°.

2. Aus den elektrischen Temperaturbestimmungen, die Hansen in hier nicht wiedergegebenen Diagrammen anführt, folgt, dass bis zu 1—2 cm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt, die Temperatur sehr stark fällt, wie weiter höher nicht wieder. Das lässt sich wohl aus heissem Dunst, feinsten Flüssigkeitströpfchen erklären, die aus der überhitzten Flüssigkeit von dem in die Höhe strömenden Dampf mitgenommen werden.

3. Der Temperaturabfall in der oberen Hälfte des Siederohres ist stets, zuweilen erheblich grösser als in der unteren. Der Temperaturabfall nimmt also von unten nach oben zunehmend zu. Diese Erscheinung ist ausnahmslos bei allen Versuchen zu finden, bei allen Heizstärken, bei allen Manteltemperaturen, auch wenn sie höher sind als die Dampftemperaturen im Siederohr.

4. Änderung der Heizstärke. Mit Steigerung der Heizung, also mit Vermehrung der Dampfentwicklung nehmen alle Dampftemperaturen im Siederohr stets zu. Aber die Unterschiede der Temperaturen, die Temperaturgefälle ändern sich im allgemeinen nicht bedeutend; sie werden ebenso oft grösser wie kleiner. In den Diagrammen, die die Beziehungen der elektrisch bestimmten Dampftemperaturen zu der Höhe der Dampfstelle über die Flüssigkeit wiedergeben, haben die Kurven für verschiedene Heizstärke, abgesehen von den untersten zwei Zentimetern, einen fast parallelen Verlauf, zum Zeichen, dass das Temperaturgefälle bei verschiedener Heizstärke ziemlich gleich bleibt und sich nur in der Gefässrichtung gewissermassen verschiebt.

5. Die Höhe der Manteltemperatur kann die Dampftemperaturen im Siederohr nicht erheblich beeinflussen, zuerst wegen der kurzen Rohrstrecke und der geringen spezifischen Wärme der Dämpfe (der Mantel wird durch den Dampf einer siedenden Flüssigkeit geheizt), besonders aber infolge der Einrichtung des Siedeapparates. Die Thermometer befinden sich nämlich in einem unten und oben offenen Zylinder, der in dem unten geschlossenen, die Versuchsflüssigkeit enthaltenden Siederohr hängt, so dass der Dampf der Versuchsflüssigkeit den Zylinder mit den Thermometern darin umspült. Dann kommt um das Siederohr eine dünne Luftschicht und dann erst die Wandung des Mantelraums. Es ist hierbei zu verwundern, dass die Temperatur des Mantelraums die Temperaturen an den Thermometern in dem inneren

Zylinder, des Siederohres überhaupt beeinflusst. Der Einfluss ist deshalb auch nicht bedeutend. Mit der Steigerung der Manteltemperatur erhöhen sich auch merkbar die Dampftemperaturen, wenn auch nicht erheblich. Die Temperaturunterschiede werden aber davon kaum betroffen, denn die Änderung ist nicht einmal einheitlich; teils werden die Unterschiede mit der Steigerung der Manteltemperatur kleiner, teils grösser.

Unsere Versuche zur Untersuchung der Vorgänge im Siederohr.

Ehe wir zur Erklärung der Hansenschen Versuche schreiten, wollen wir noch die unsrigen anführen, die nicht nur die Untersuchung des Temperaturgefälles, sondern auch die der Druckverhältnisse im Siederohr betreffen.

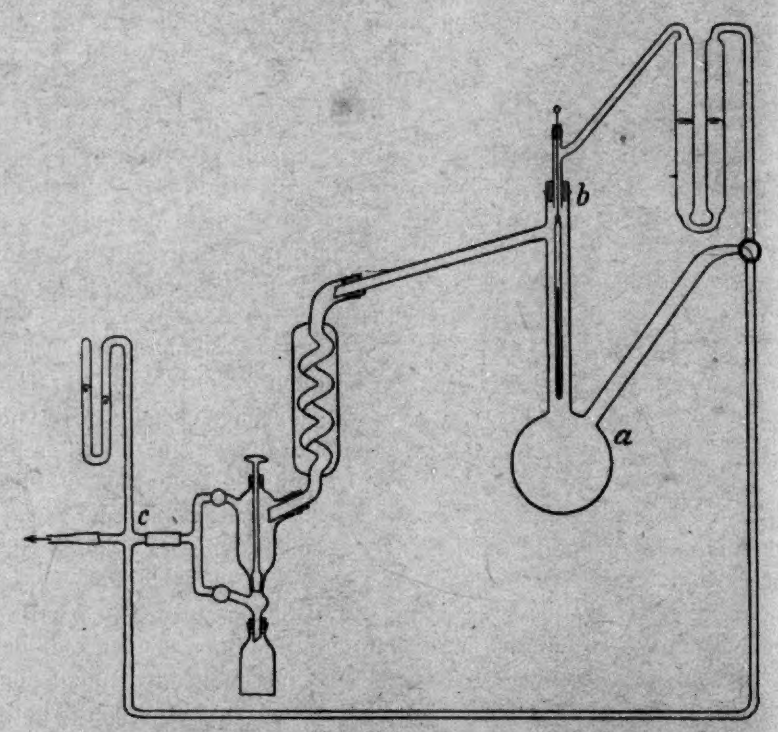


Fig. 5. Siedeapparat zur Druckmessung im ganzen Apparat.

1. Untersuchung des Druckgefälles im ganzen Siedeapparat, d. h. in gleichzeitigen aber getrennten Messungen des Druckgefälles im Siede-

rohr und im übrigen Teile des Apparates vom Siederohr bis hinter die Vorlage. Fig. 5 gibt ein Bild des benutzten Apparates.

Versuchsflüssigkeit war wieder Isosafrol, und die Destillationsstärke wurde wieder durch die Tropfenzahl in einer Sekunde gemessen. Das Siederohr war 20 mm weit, sein Verbindungsrohr mit dem Kühler 5·5 mm. Das Differenzmanometer war auf das Siederohr allein (*ab*) einschaltbar oder aber auf den Apparatteil vom Siederohroberteil bis zum Abzweig hinter der Vorlage (*bc*). Ausserdem war noch ein besonderes Manometer hinter der Vorlage angebracht, das den Arbeitsdruck angab, der bei dem Versuche in gleicher Höhe festgehalten wurde.

Die Messungen des Druckgefälles in *bc* boten keinerlei Schwierigkeiten, wohl aber in *ab*. Das Druckabführungsrohr füllt sich im Kugeltubus sehr bald mit Flüssigkeit, besonders bei grösserer Destilliergeschwindigkeit, und macht dann die weitere Druckmessung in *ab* unmöglich.

Druckgefälle im ganzen Siedeapparat.

Tropfen		Druckgefälle in	
		ab	*bc*
0	ohne Luftpumpe	0·2	0·2
0	2 mm Druck. Luftkapillare . .	0·2	0·2
1·1	2 „ „ „ . .	0·2	2·7
1·5	2 „ „ „ . .	0·2	4·0
2·0	2 „ „ „ . .	—	5·3
3·0	2 „ „ „ . .	—	8·6
4·0	2 „ „ „ . .	—	12·2
1·2	2 „ „ „ . .	—	3·2
3·3	6 „ „ „ . .	—	4·8
1·6	6 „ „ „ . .	0·2	1·1
1·0	6 „ „ „ . .	0·1	0·9
1·2	20 „ „ „ . .	0·2	0·2
2·5	20 „ „ „ . .	0·1	1·0
3·6	20 „ „ „ . .	—	2·3
4·5	20 „ „ „ . .	—	3·5

2. Untersuchung des Druckgefälles im Siederohr allein. Fig. 6 zeigt den Apparat hierzu. Die Länge des Siederohres von der unteren Abzweigung mit dem Druckmessrohr bis zur Abzweigung nach dem Kühler betrug 200 mm, die lichte Weite war 20 mm. Das Verbindungsrohr mit dem Kühler hatte 5·5 mm Weite. Durch die in der Zeich-

nung wiedergegebene Einrichtung konnte auch bei grosser Destillationsstärke der Druck im Siederohr fehlerlos gemessen werden. Das weite

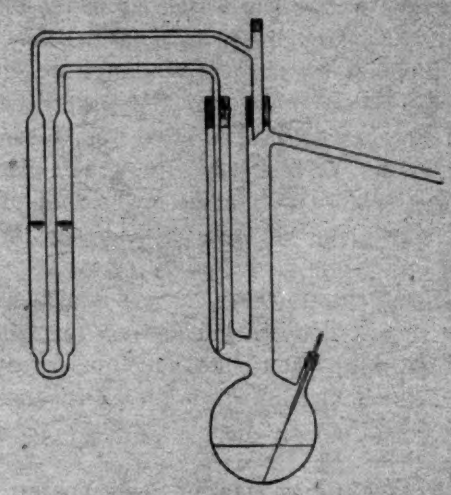


Fig. 6. Druckmessung im Siederohr.

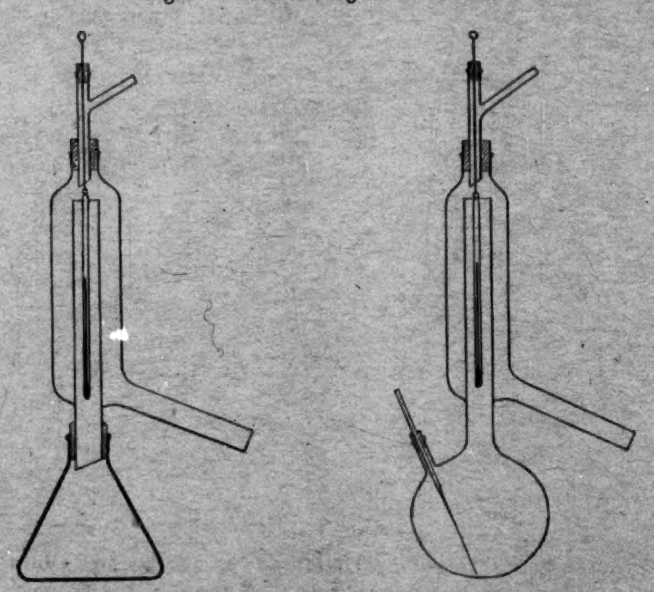


Fig. 7. Apparate zur Siedepunktsbestimmung.

Zweigrohr wirkt nämlich als Dampfmantel für das Druckmessrohr darin, das nun frei von verengender Flüssigkeit bleibt. Wichtig ist nur, dass

das Rohrende unten abgeschrägt ist oder aber mit dem Ende an der Wandung anliegt, damit jeder Tropfen sofort abfliessen kann.

Über den Einfluss der Luftzuführung zur Flüssigkeitsbewegung ist schon zuvor erwähnt worden, dass er bei ihrer vorsichtigen Anwendung unterhalb der Messgrenze liegt. Das zeigt auch diese Versuchsreihe und ebenso alle früheren Versuche, mit einer einzigen Ausnahme, die aber wohl auf die Anwendung von Kollodium als Dichtungsmaterial zurückzuführen ist. Die Luftkapillare muss aber durch einen besonderen Tubus in den Siedekolben eingeführt werden und nicht durch das Siederohr oben, wonach das Thermometer in dem Glasrohr der Kapillare angebracht ist. Schlechtere Wärmeübertragung, auch wohl Abkühlung durch die vorbeistreichende Luft erniedrigen die Temperaturangabe, wie besondere Versuche gezeigt haben. Bei oxydierbaren Substanzen, z. B. Aldehyden, ist Kohlensäure zuzuführen.

Druckverhältnisse im ungeschützten Siederohr.

Tropfen		Diff.-Manometer
0	kalt, ohne Luftpumpe	0·1 mm
0	„ 2 mm Druck, Luftzuführung .	0·1 „
	Heizung.	
1·0	2 mm Druck, Luftzuführung . . .	0·1 „
1·8	2 „ „ „ . . .	0·1 „
2·5	2 „ „ „ . . .	0·2 „
4·0	2 „ „ „ . . .	0·1 „
4·3	2 „ „ „ . . .	0·1 „
5·5	2 „ „ „ . . .	0·1 „

Druckverhältnisse im geschützten Siederohr.

Tropfen		Diff.-Manometer
0	kalt, ohne Luftpumpe	0·2 mm
0	„ 2 mm Druck, Luftzuführung .	0·2 „
	Heizung.	
0·6	2 mm Druck, Luftzuführung . . .	0·2 „
1·2	2 „ „ „ . . .	0·1 „
2·0	2 „ „ „ . . .	0·2 „
4·0	2 „ „ „ . . .	0·2 „
5·5	2 „ „ „ . . .	0·3 „

Der Wärmeschutz bestand in einer Filzumhüllung um das Siederohr.

3. Untersuchung des Temperaturgefälles im Siederohr. Hierzu wurden in dem 20 mm weiten Siederohr eines gewöhnlichen Siedekolbens zwei Thermometer so aufgehängt, dass die Entfernung der

Quecksilberkugeln 120 mm voneinander war und die untere sich unmittelbar oberhalb des Überganges aus der Kolbenkugel in den Kolbenhals befand, während die obere etwas unterhalb des Verbindungsrohres zum Kühler war.

Das Verbindungsrohr war leider besonders eng, nämlich nur 5 mm, so dass es schliesslich unmöglich war, die Versuche zu Ende zu führen, weil bei gesteigerter Destillation die Stauung des Dampfes und damit die Temperatur so hoch stieg, dass die Thermometerskalen versagten.

Die Quecksilbersäule des unteren Thermometers war immer völlig im strömenden Dampf; die des oberen war so kurz als möglich; auch sie war bei den Versuchen mit 6 mm Arbeitsdruck ganz im strömenden Dampf, bei den Versuchen mit 20 mm war dagegen ein Teil des Bodens auch im Dampf, aber nicht im strömenden. Indessen kann der dadurch entstandene Fehler bestimmt vernachlässigt werden.

Wir entschlossen uns, zugleich auch die Wirkung einer Isolierhülle aus Filz zu prüfen, und zwar geschah dies jedesmal bei derselben Brennerstellung, so dass man in dem Unterschied der Tropfenzahl mit und ohne Filz ein Mass für die Abkühlung an den Wänden des Siederohres bei den verschiedenen Drucken und Destilliergeschwindigkeiten hat.

Die benutzten Thermometerpaare waren vorher bei den in Frage kommenden Temperaturen miteinander verglichen; die entsprechenden Korrekturen sind in den Zahlen der Tabellen schon angebracht.

Temperaturgefälle im Siederohr. Druck in der Vorlage 20 mm.

Tropfen/Sek.	t_u	t_o	Diff.	
	Ohne Filzhülle.			
1·6	133·8°	133·0°	0·8°	
1·6	134·2	133·8	0·4	
2·0	135·2	134·7	0·5	Mittel 0·47°
2·0	135·4	135·0	0·4	
2·7	137·7	137·4	0·3	
3·0	137·6	137·2	0·4	
0·25	137·7?	130·5	5·2?	
	Mit Filzhülle.			
2·2	134·6°	134·2°	0·4°	
2·2	135·2	134·7	0·5	
3·3	135·7	135·4	0·3	Mittel 0·37°
3·0	135·3	135·1	0·2	
4·0	138·3	138·0	0·3	
3·3	137·9	137·4	0·5	
1·0	136·3?	134·3	2·0?	

Temperaturgefälle im Siederohr. Druck in der Vorlage 6 mm.

Tropfen/Sek.	t_u	t_o	Diff.	
	Ohne Filzhülle.			
1·2	110·3°	110·0°	0·3°	Mittel 0·25°
2·2	111·2	116·0	0·2	
2·9	121·7	121·6	0·1	
0·8	110·8	110·4	0·4	
	Mit Filzhülle.			
1·4	111·2	111·0	0·2	Mittel 0·15°
2·2	116·2	116·0	0·2	
3·6	127·4	127·4	0·0	
1·7	113·1	112·9	0·2	

4. Dieselbe Untersuchung wie 3. mit einem Kolben, dessen Siederohr 200 mm lang und 20 mm weit war. Aber das Verbindungsrohr zum Kühler war hier 15 mm weit, um die Dampfstauung im Siederohr zu vermindern.

Temperaturgefälle im Siederohr. Druck in der Vorlage 2 mm.

Tropfen/Sek.	t_u	t_o	Diff.	
	Ohne Filzhülle.			
0·5	69·5°	69·0°	0·5	Mittel 0·82°
1·4	75·2	74·2	1·0	
2·0	80·8	80·0	0·8	
2·8	92·0	91·0	1·0	
	Mit Filzhülle.			
0·7	70·2	69·5	0·7	Mittel 0·78°
1·7	79·0	78·2	0·8	
2·0	78·6	78·0	0·6	
2·5	90·5	89·5	1·0	

Bei den folgenden Versuchen wurde das Temperaturgefälle elektrisch mit zwei Widerstandsthermometern gemessen. Der Siedekolben war derselbe.

2 mm Druck an der Vorlage gemessen.

Ohne Filzhülle.

Tropfen	Temp.-Diff.		Tropfen	Temp.-Diff.	
2·5	0·6°	Mittel 0·47°	2·8	0·5°	Mittel 0·50°
2·5	0·5		2·5	0·5	
2·0	0·3		1·9	0·5	
1·7	0·3		1·0	1·8?	
1·3	0·5		0·3	1·0	
0·7	0·6				

20 mm Druck an der Vorlage gemessen.

Ohne Filzhülle.

Tropfen	Temp.-Diff.	
1·0	1·2°	Mittel 0·73°
1·7	0·6	
2·5	0·4	

Folgende Tatsachen ergeben sich aus unseren Versuchen über die Vorgänge im Siederohr:

1. Im Siederohr fällt die Temperatur des Dampfstroms von unten nach oben, sowohl bei 20 mm Druck als auch bei 6 und 2 mm. Das Temperaturgefälle ist aber gering, nur Bruchteile eines Grades.

2. Änderungen der Heizstärke beeinflussen die Temperaturen sehr stark. Die Temperaturen steigen mit der Tropfenzahl. Aber die Unterschiede der Temperaturen innerhalb des Siederohres unten und oben bleiben im allgemeinen ziemlich dieselben. Nur bei sehr geringer Destillationsstärke, weniger als ein Tropfen in der Sekunde, macht sich ein entschiedener Einfluss geltend. Der Temperaturunterschied schwillt um das Mehrfache an.

Die Temperaturen am unteren Thermometer sind übrigens bei diesen beiden Versuchen S. 206 unerklärlich hoch, höher sogar als solche mit grösserer Destillationsstärke, während sich die unteren Temperaturen in die Reihenfolge der Destillationsstärken einfügen. Wir müssen deshalb die beiden Versuche mit 5·2 und 2·0 Temperaturgefälle für fraglich halten, um so mehr als ein gleich hohes Temperaturgefälle auch bei den nachfolgenden Versuchen mit ähnlich niedriger Destillationsstärke auch nicht annähernd wiedergefunden wurde.

Als Erklärung wäre vielleicht an eine örtliche, bei der geringen Destilliergeschwindigkeit merklich gewordene Überhitzung durch die aufsteigenden Heizgase des Brenners zu denken, welche der in der Nähe der Wandung befindlichen Thermometerkugel strahlenderweise gefährlich geworden sind, während die obere geschützter lag.

3. Die Versuche S. 206, Punkt 3, zeigen den Einfluss der Umhüllung des Siederohres. In dem mit Filz umwickelten Rohr nahm das Destillat zu und infolgedessen auch die Dampftemperaturen bei gleicher Brennerstärke. Aber das Temperaturgefälle änderte sich kaum merkbar, 0·37° im Mittel gegenüber 0·47°.

Ein Wärmeschutz des Rohres hat übrigens bei Vergleich von Versuchen nicht mit gleicher Brennerstärke, sondern mit gleichen Destillatmengen auf das Siederohr gerade die entgegengesetzte Wirkung als auf das Verbindungsrohr mit dem Kühler. Im nicht gegen Abkühlung

geschützten Verbindungsrohr wird ein Teil des Dampfes verflüssigt. Es ist also weniger Dampf durch das Verbindungsrohr gegangen, der Druck ist also erniedrigt und infolgedessen auch das Druckgefälle verringert, wie auf S. 195 und 196 ausgeführt wurde. Wird aber das Siederohr nicht geschützt, so können gleiche Destillatmengen nur dadurch erzielt werden, dass die Heizung verstärkt und mehr Dampf entwickelt wird. Es müssen also die Temperaturen wie nach verstärkter Heizung im ungeschützten Rohr bei Vergleich gleicher Destillatmengen höher sein als im geschützten Rohr, was auch die Versuche S. 206 bei 20 mm Druck ergeben haben. Das Temperaturgefälle ändert sich in gleichem Sinne, wenn auf den geringen Betrag überhaupt Wert gelegt werden soll.

4. Ein Druckgefälle war in keiner Weise zu merken, weder bei 20 mm, noch bei 6 oder 2 mm, auch nicht im geschützten oder ungeschützten Rohr. —

Hansens Versuche über die Temperaturgefälle im Siederohr bei 10—30 mm Druck stimmen mit den unsrigen überein.

Erklärung der Versuchsergebnisse über Temperaturen und Drucke im Siederohr. Wir wollen die Versuche mit den Arbeitsdrucken 0·01—0·001 mm und 2 bis über 20 mm zusammenfassen. Es sind die Fragen zu beantworten, wodurch das Temperaturgefälle verursacht wird, und warum kein Druckgefälle beobachtet werden konnte.

Hansen gibt S. 113 seiner Abhandlung hierzu folgende Erklärung: „Als Ursachen . . . kommt zunächst der Umstand in Betracht, dass die beim Sieden unter höheren Drucken gewöhnliche Bildung von Dampfblasen bei geringen Drucken völlig aufhört und wegen der beschränkten Verdampfungsfläche infolgedessen eine der willkürlich verstärkten Heizung nicht mehr entsprechende Dampfentwicklung stattfindet; die Folge davon ist eine stets sehr merkliche Überhitzung der Flüssigkeit, also Abgabe höher gespannten Dampfes als im mit der Flüssigkeit in freier Kommunikation stehenden dampffreien Raum vorhanden ist“.

Hierzu ist zu bemerken: Die Überhitzung der bei dem sehr niedrigen Arbeitsdruck nur von der Oberfläche verdampfenden Flüssigkeit ist eine Tatsache. Auch bei höheren Drucken, wenn die Flüssigkeit mit Bewegung siedet, selbst wenn durch Luftzuführung die an den Kolbenwandungen stärker erhitzten Flüssigkeiten andauernd mit den übrigen vermischt werden, wird die Flüssigkeit um ein geringes heisser sein als die Dampfwolke darüber. Aber die Entspannung und Temperaturabnahme des Dampfes scheint sehr bald nach seiner Entwicklung

stattzufinden. Denn wäre dies nicht der Fall, dann müsste bei Verstärkung der Heizung, also bei erhöhter Überhitzung, das untere Thermometer in die überhitzte Dampfwolke eintreten, und es müsste sich also ein vergrössertes Temperaturgefälle beobachten lassen. Eine solche Erhöhung ist eindeutig nicht feststellbar, nicht einmal bei den stark überhitzten, nur von der Oberfläche verdampfenden Flüssigkeiten bei Hansen.

Der Überhitzung können wir hiernach nur eine unwesentliche Rolle bei den Vorgängen im Siederohr zuerkennen.

Die zweite Hauptursache sucht Hansen darin, „dass der Dampf, worauf schon bei ihren bekannten Versuchen von Ramsay und Young hingewiesen wurde, einer Energiequelle bedarf, die ihn die zu seiner mehr oder weniger schnellen Fortschaffung erforderliche Bewegungsenergie mitzuteilen in der Lage ist. Eine solche kann nur in einem durch höhere Temperatur bewirkten Drucküberschuss zu suchen sein".

Die Bemerkung von Ramsay und Young[1]) lautet wörtlich: Es scheint nach diesen Versuchen, ..., dass diese Temperaturen (nämlich die Verdampfungstemperaturen nach dem dynamischen Bestimmungsverfahren) nahezu mit denen der entsprechenden Dampfdrucke übereinstimmen. Es ist augenscheinlich, dass sie nicht absolut dieselben sein können, denn es muss ein gewisser Drucküberschuss vorhanden sein, welcher eine Bewegung des Dampfes von dem verdampfenden Stoffe aus in den umgebenden Raum bewirkt, und demgemäss muss der verdampfende Stoff eine höhere Temperatur haben, welche dem höheren Druck in seiner unmittelbaren Nachbarschaft entspricht".

Ramsay und Young sagen damit, dass eine wenn auch sehr kleine Überhitzung des Stoffes zu seiner Verdampfung erforderlich ist, um dem Dampfe einen gewissen Drucküberschuss zu geben, damit er sich aus der Flüssigkeit entwickelt und seine in den Dampfraum gerichtete Bewegung erhält.

Wenn sich die wirre Bewegung der Moleküle nach einer Richtung vereinigt, so ist das ein Kennzeichen dafür, dass in der Strömungsrichtung weniger Moleküle derselben Art vorhanden sind. Es muss also Konzentrationsgefälle, d. h. hier ein Druck- und Temperaturgefälle in der Strömungsrichtung vorhanden sein. Das ist der charakteristische Unterschied des dynamischen vom statischen Verfahren einer Siedepunktsbestimmung. Ob das Temperatur- und Druckgefälle unmerkbar klein oder gross ist, hängt zuerst von der Genauigkeit des Beobachtungs-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 241 (1887).

verfahrens, dann von der Verdampfungsgeschwindigkeit und von der Hemmung in der Fortbewegung des Dampfes, d. h. der Molekularreibung ab.

Die Schlussworte von Hansen in seiner Abhandlung weisen auf eben diese Ursache des Temperaturgefälles hin. Er sagt: „In welcher Form schliesslich nun der Ausgleich und Verbrauch der aus den obigen Ursachen existierenden Druck- und Temperaturüberschüsse vor sich geht, hängt allgemein von den speziellen Diffusionsbedingungen ab“.

Hieraus ergibt sich zunächst, dass Hansen den beobachteten Temperaturunterschieden auch gewisse Druckunterschiede zuordnet, und ferner, dass er das Auftreten dieser Unterschiede auf das Vorhandensein von Widerständen setzt, die sich dem Ausgleichsbestreben entgegenstellen. Nichts anderes kann unter „speziellen Diffusionsbedingungen“ verstanden werden. Das ist aber dem Sinne nach genau die Auffassung, die der eine von uns früher als die alleinige Erklärung genannt hat, die aber Hansen in seiner Abhandlung mehrfach lebhaft bekämpft hat. Denn ob man nun von Konzentrationsunterschieden der Dämpfe, oder von Diffusionsbedingungen oder von Dampfstauungen und Dampfdrosselungen spricht, welche Worte der eine von uns an früherer Stelle zur Erklärung gebraucht hat, das ist eine Zweckmässigkeitsfrage nur in bezug auf die Nomenklatur, nicht in bezug auf die Sache. Eine wirkliche Erklärung für den Vorgang, d. h. eine Aufhellung seiner Gesetzmässigkeit zu geben, ist keine der Bezeichnungen imstande. Der Begriff Konzentrationsunterschied (Druck- und Temperaturunterschied) gibt die einfache Tatsache wieder; Diffusion erinnert an Durchdringung verschiedener Gase, ein Fall, der hier nicht vorliegt; die Begriffe Stauung und Drosselung sind der Technik entnommen und enthalten vielleicht den Beiklang des Groben und Grossen. Rein wissenschaftlich gesprochen liegt ein (thermisches und gleichzeitig volumenergetisches) stationäres Potentialgefälle vor, dessen vollkommener Ausgleich durch dauernde Neubildung (infolge fortgesetzter Wärmezufuhr) einerseits und durch das Vorhandensein von innerer Reibung der Dämpfe und von äusserer Reibung der Dämpfe an den Gefässwänden andererseits gehindert wird. Diese Erscheinung ist aber mit dem Wort „Stauung“ durchaus sachgemäss wiedergegeben, und es besteht nach unserer Meinung kein Grund, weshalb dieses Wort nicht in die Wissenschaft eingeführt werden sollte.

Für das Druckgefälle in dem Teile des Siedeapparates, der sich von dem Anfang des Verbindungsrohres zum Kühler bis zum Manometer hinter der Vorlage erstreckt, wird man bereit sein, nach unsern

Versuchen die innere Reibung der Dämpfe als Ursache und damit auch den Begriff der Stauung als Ausdruck für die Erscheinung anzunehmen. Wir wollen nun ausführen, dass genau die gleiche Ursache auch für die Erscheinungen im Siederohr gilt, für die von uns kein Druckgefälle nachgewiesen werden konnte, während ein ausgesprochenes Temperaturgefälle vorhanden ist, und wobei noch die Merkwürdigkeit vorliegt, dass dieses Temperaturgefälle mit Steigerung der Dampfgeschwindigkeit abnimmt, anstatt, wie man zuerst erwarten sollte, grösser zu werden.

Eine reine, einheitliche zusammengesetzte, ohne Dissoziation siedende Flüssigkeit hat einen konstanten Siedepunkt, dessen Höhe unabhängig von der Destillationsgeschwindigkeit und unabhängig davon ist, ob mit oder ohne teilweiser Verflüssigung des entwickelten Dampfes in dem das Thermometer enthaltenden Siederohr destilliert wird. Dies gilt als allgemein zutreffende Tatsache. Hier verhält es sich anders. Wir finden die Dampftemperatur abhängig von der Destillationsgeschwindigkeit, abhängig von dem Umfange der Dampfverflüssigung im Siederohr, wir finden sogar bei derselben Verdampfung verschiedene Temperaturen, je nachdem das Thermometer mit seiner Quecksilberkugel tiefer oder höher im Siederohr angebracht ist, wobei die unten beobachteten Temperaturen jedesmal höher sind als die weiter oben beobachteten. Wir finden schliesslich, dass auch das Temperaturgefälle nicht konstant, sondern von der Art des Destillationsverfahrens abhängig ist. Alles in allem ist es unklar, welche Temperatur und welcher Druck eigentlich als Eigenschaften gesättigten Dampfes zusammengehören.

Es ist selbstverständlich, dass die von der Luftpumpe bis zum Siederohr nachgewiesene Steigerung des Druckes auch den Druck und damit auch die Temperatur im Siederohr bis zur Dampfquelle rückwärts beeinflussen muss. Lag in dem anderen Apparatteile, dem zwischen Verbindungsrohr und Luftpumpe, das hauptsächliche, wenn auch nicht alleinige Hindernis für die Fortbewegung von Dampf und Luft im Verbindungsrohr, also zu Beginn der Strömung, so wird hier zu Ende der Dampfströmung, nämlich wieder im Verbindungsrohr, durch dessen geringere Weite der Dampfstrom gehemmt und einem Wehr gleich zurückgestaut. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Drucke und Temperaturen des Dampfes im Siederohr erhöhen werden, wenn bei gleicher Destillatmenge der Dampfausgang, nämlich das Verbindungsrohr zum Kühler, enger genommen wird, oder wenn das Siederohr gegen Abkühlung geschützt wird, oder wenn die Heizung verstärkt und in der Zeiteinheit eine grössere Destillatmenge aus dem Kühler abläuft.

Alle diese Schlussfolgerungen werden durch die Versuche bestätigt. Deshalb ist es kaum zweifelhaft, dass auch die Annahme, die zu den Schlussfolgerungen geführt hat, richtig ist, dass die Vorgänge, die sich im Siederohr hinsichtlich der Dampftemperaturen abspielen, eine Dampfstauung, verursacht durch innere Reibung sind.

Nach dieser Auffassung ist es auch zu verstehen, dass mit der Zunahme der Dampfgeschwindigkeit, sei es durch verstärkte Heizung und Destillatmenge oder sei es durch verminderte Verflüssigung von Dampf im Siederohr, das Temperaturgefälle, wenn überhaupt eine messbare Änderung stattfindet, eher kleiner werden muss, denn mit zunehmenden Drucken nähern sich auch die Temperaturen des innerhalb des Siederohres aufwärts strömenden Dampfes.

Unsere Versuche der Druckbestimmung des Dampfes in dem unteren und oberen Teile des Siederohres hatten keinen Druckunterschied gegeben, nicht weil kein Unterschied vorhanden war, sondern weil unsere Messmethode nicht fein und empfindlich genug war, ihn zu erfassen. Die Temperatur kann bis auf 0·1° Unterschied genau bestimmt werden, während der Druck mit dem Quecksilbermanometer nur bis zu 0·1 mm und auch das nur unsicher festgestellt werden konnte. Bei den Versuchsdrucken von 20 mm und abwärts entspricht aber 1° Temperaturunterschied nur 0·3 und weniger Millimeter Druckunterschied. —

Nunmehr ist klar geworden, dass bei dem dynamischen Verfahren der Siedepunktsbestimmung nicht nur die zunächst ins Auge gefasste Fehlerquelle zu beachten ist, welche schliesslich zu der Forderung geführt hat, den Siededruck dort zu messen, wo auch die Siedetemperatur abgelesen wird. Vielmehr zeigt sich, dass auch bei Einhaltung dieser Forderung bei Siedepunktsversuchen unter bestimmten Bedingungen (sehr niedriger Druck, hohe Dampfgeschwindigkeit) es nicht mehr möglich ist, das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf thermisch und volumenergetisch wirklich zu bestimmen. Es gibt mit anderen Worten keine fehlerlose Bestimmung des Siedepunkts nach dem dynamischen Verfahren, sondern es kann sich immer nur darum handeln, die Genauigkeitsgrenzen der benutzten Methode zu kennen und unterhalb einer gewissen Grössenordnung zu halten.

Wenn also im Nachstehenden eine Apparatur angegeben wird, welche unter Zusammenfassung aller praktischen Erfahrungen die Möglichkeit bietet, dass sie in der Hand jedes Chemikers zuverlässige Ergebnisse liefert, so muss man aber gleichzeitig der Grenzen bewusst bleiben, unterhalb deren auch sie zufällige Werte ergibt.

Und damit bestätigt sich auch das Urteil über die von Krafft

eingeführte und von seinen Schülern, insbesondere Hansen heftig verteidigte Methode der Bestimmung des sogenannten „absoluten Siedepunkts im Vakuum“, welches von dem einen von uns schon an früherer Stelle gefällt worden ist: es sind Zufallswerte, die keinen Anspruch auf den Begriff einer Konstanten im bisherigen Sinne dieses Wortes machen können.

Unter Benutzung der in Fig. 7 wiedergegebenen Apparatur sind von uns viele hundert von einwandfreien Messungen des Siedepunkts im Vakuum gemacht worden. Diese Figur ist den Berichten der Firma Schimmel & Co. in Miltitz (Bez. Leipzig) vom Jahre 1919, S. 103 entnommen.

Im übrigen empfehlen wir für die praktische Benutzung der dynamischen Siedepunktsbestimmung die Einhaltung folgender allgemeiner Leitsätze:

1. Der Kolben kann aus Glas oder Metall bestehen. Bei letzterem ist flacher Boden zweckmässig, bei Glas ist ein besonderer Stutzen mit eingeführter Glaskapillare anzubringen.

2. Der Siedeaufsatz muss mit einem Dampfmantel, zweckmässig nach Kahlbaum, versehen sein.

3. Das Siederohr muss mindestens 20 mm, der Stutzen zum Kühler, ebenso wie das Kühlerrohr, mindestens 15 mm weit sein.

4. Vom Thermometer muss sich die Kugel innerhalb des Bereiches des Dampfmantels, mindestens aber 50 mm oberhalb des Kolbenraumes, der Quecksilberfaden noch innerhalb des Dampfes befinden.

5. Die Messung des Siededrucks muss am Siederohr erfolgen.

6. Das Manometer muss 15 mm weite Schenkel haben und genau senkrecht stehen.

7. Ein Siededruck von weniger als 5 mm Quecksilber ist zu vermeiden.

8. Die Destilliergeschwindigkeit darf nicht grösser als 1 Tropfen in der Sekunde genommen werden.

9. Temperatur und Druck sind erst dann abzulesen, wenn etwa 10 ccm überdestilliert sind (Einlage 50 ccm).

Über Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzglasultraviolett.

Von

Anton Kailan.

(Mit 22 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 20.)

Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung.

Vor einigen Jahren[1]) konnte der Nachweis erbracht werden, dass unter dem Einfluss der durchdringenden Radiumstrahlen das molare Leitvermögen von wässrigen Fumarsäurelösungen eine Erhöhung, das von wässrigen Maleinsäurelösungen eine Erniedrigung erfährt.

Daraus wurde auf eine gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren geschlossen analog der früher[2]) im Lichte einer Quarzquecksilberlampe beobachteten. Während jedoch im letzteren Falle diese Umlagerung die einzige erkennbare Reaktion war, bewirkt die durchdringende Radiumstrahlung noch eine Titerabnahme und das Auftreten reduzierender Substanzen. Es liess sich daher hier die Zusammensetzung der bestrahlten Lösung nicht mehr ohne weiteres aus der Leitfähigkeit berechnen, sondern es mussten Annahmen über die Natur der neu auftretenden Körper gemacht werden. Aber selbst unter den äussersten Annahmen schien das Verhältnis der gegenseitigen Umwandlungsgeschwindigkeiten derart zu sein, dass daraus geschlossen werden musste, es sei das Gleichgewicht hier mehr nach der Fumarsäureseite verschoben als im ultravioletten Lichte, wo es z. B. in etwa

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **123**, IIa, 1427 (1914); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 60.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 333 (1914).

fünfzigstelmolaren Lösungen bei 45—50° bei 28% Fumarsäure gefunden wurde.

Es schien nun wünschenswert, durch Anstellung von Versuchen, bei denen nicht wie bei den oben erwähnten ursprünglich reine Lösungen von Fumar- bzw. Maleinsäure bestrahlt wurden, sondern Lösungen von bekannten Gemischen beider Säuren, Aufschluss zu gewinnen über die beiläufige Lage des in der durchdringenden Radiumstrahlung sich einstellenden Gleichgewichtes der beiden stereoisomeren Säuren.

Die diesbezüglichen Versuche werden nachstehend mitgeteilt.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den früheren Versuchen. Es wurden die gleichen mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben, die gleichen Radiumpräparate — „Kopf“ und Nr. 17 — und die gleichen — Kahlbaumschen — Fumar- und Maleinsäurepräparate benutzt. Die Erlenmeyer, die einen Inhalt von je 229 ccm hatten, wurden mit je 120 ccm von Fumar-Maleinsäuregemischen bekannter Zusammensetzung und dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen, das betreffende Radiumpräparat enthaltenden Fläschchen beschickt, in der Kasse der Radiumkammer des Wiener Radium-Instituts aufbewahrt.

Ein Teil der Lösung wurde in einem ähnlichen Kolben als „Blindversuch“ gleichfalls vor Licht geschützt in einem Arbeitsraume des Instituts zurückbehalten.

Das Präparat „Kopf“ enthält 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radium-Bariumchlorid, das Präparat 17 110·4 mg Radiummetall in 392·8 mg Radium-Bariumchlorid, bezogen nach der γ-Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standart.

Nach Ablauf der in den Tabellen unter t angegebenen Stundenzahl wurden sowohl den Lösungen der Blindversuche als auch denen der Radiumversuche Proben entnommen, im Thermostaten auf 25° erwärmt und zunächst 20·12 ccm ausgekocht und mit 0·0683 normaler Barytlauge und Phenolphtalein als Indikator titriert[1]). Der Verbrauch an ccm dieser Lauge findet sich in den Tabellen unter a, während unter A die daraus berechnete Anzahl von Molen zweibasischer Säure im Liter widergegeben ist.

Weitere 10·06 ccm der Säurelösungen wurden in ein Arrhenius-

[1]) Der Unterschied im Verbrauch an Barytlösung, wenn man ohne vorheriges Auskochen titrierte, betrug weniger als 0·1 ccm; es kann also der Kohlensäuregehalt der bestrahlten Säurelösung nur gering gewesen sein und die etwa entstandene Kohlensäure müsste zum grössten Teile weiter zerlegt worden bzw. entwichen sein.

sches Widerstandsgefäss gebracht, das sich in einem auf 25° eingestellten Ostwaldschen Thermostaten befand, worauf die Leitfähigkeit bei dieser, bei der doppelten und der vierfachen Verdünnung nach der Methode von Kohlrausch gemessen wurde. Die so für das spezifische bzw. molare Leitvermögen erhaltenen Werte finden sich in den Tabellen unter $\varkappa$ bzw. μ_v (in reziproken Ohm). Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers, die von der Grössenordnung 10^{-6} reziproke Ohm war, wurde weder bei diesen Messungen noch bei der Eichung des Widerstandsgefässes — mit $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ normalen Chlorkaliumlösungen — berücksichtigt.

Aus der gefundenen Leitfähigkeit wurde zunächst der Gehalt an Maleinsäure in Molekularprozenten (M) unter der Annahme berechnet, dass wie ursprünglich ein reines Fumar-Maleinsäuregemisch vorlag. Die Berechnung wurde unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der elektrolytischen Dissoziation mit Hilfe der von mir vor einigen Jahren[1] in der gleichen Versuchsanordnung bei 25° gefundenen Dissoziationskonstanten von $1{\cdot}33 \cdot 10^{-2}$ für die Malein- und $9{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$ für die Fumarsäure mit 376 reziproken Ohm als Grenzleitfähigkeit durchgeführt.

Indessen tritt, wie bereits erwähnt, unter dem Einflusse der Radiumstrahlung eine Titerabnahme ein. Es wurde nun unter der extremen Annahme, dass diese ausschliesslich auf Kohlensäureabspaltung unter Bildung von Acrylsäure beruht, die Konzentration der letzteren berechnet; sie findet sich in den Tabellen unter Acr. Die dann sich ergebende Maleinsäurekonzentration, gleichfalls in Molekularprozenten, findet sich unter M', wobei die Zurückdrängung der Dissoziation einer jeden der drei Säuren durch die Anwesenheit der beiden anderen berücksichtigt wurde. Für die Dissoziationskonstante der Acrylsäure bei 25° wurde der von Ostwald[2]) angegebene Wert $5{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ benutzt, für ihre molare Grenzleitfähigkeit der einfacheren Rechnung halber 376 statt 377 rez. Ohm wie bei meiner vorangegangenen Arbeit[3]).

Schliesslich sind unter M'' die Mole Maleinsäure angegeben, die in hundert Molen des nach Abzug der Acrylsäure verbleibenden Fumar-Maleinsäuregemisches vorhanden wären.

Eine irgendwie für den Titer oder die Leitfähigkeit in Betracht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 333 (1914).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1106 (1891).

[3]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **123**, II a, 1427 (1914); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 60.

kommende Alkaliaufnahme aus dem Glase fand während der Versuchsdauer nicht statt, denn 15·09 ccm der durch 2232 Stunden bestrahlten Lösung der Tab. 6 hinterliessen nach dem Abdampfen und Glühen nur 0·0003 g Rückstand, während dieser elfmal grösser hätte sein müssen, falls die gesamte Titerabnahme durch Aufnahme von Kali aus dem Glas bedingt gewesen wäre. Der bei 75° getrocknete Abdampfrückstand von 15·09 ccm der gleichen Lösung wog 0·0318 g. War die Titerabnahme durch Abspaltung und Entweichen von CO_2 und Bildung von Acrylsäure zu erklären, so mussten von dieser flüchtigen Säure 0·00312 Mole im Liter entstanden und demnach von Fumar- und Maleinsäure noch 0·01812 Mole vorhanden sein, entsprechend 0·03173 g in 15·09 ccm. Der Rückstand verbrauchte 7·57 ccm obiger Barytlauge (ber. 8·02 für 0·0318 g $C_4H_4O_4$) dürfte also noch geringe Mengen einer Nichtsäure oder einer Säure von höherem Äquivalentgewicht enthalten haben. Die austitrierte Lösung hinterliess lufttrocken 0·0700 g Baryumsalz[1]) entsprechend einem Äquivalentgewichte von 135·4, während sich für $^1/_2$ $(C_4H_2O_4Ba)$ 125·7, für $^1/_2$ $(C_4H_2O_4Ba + H_2O)$ 134·7 berechnet. Von diesem Salze hinterliessen 0·0510 g nach dem Glühen 0·0367 g, nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0442 g (ber. 0·0374 g $BaCO_3$ bzw. 0·0442 g $BaSO_4$ aus 0·0510 g $C_4H_2O_4Ba + H_2O$).

20·12 ccm einer durch 2082 Stunden bestrahlten Lösung (Tab. 5), die nach obiger Annahme 0·00146 Mole Acrylsäure und 0·01840 Mole $C_4H_4O_4$ im Liter enthalten musste, hinterliessen 0·0406 g Trockenrückstand, während sich für 0·01840 Mole $C_4H_4O_4$ 0·0429 g berechnet; es müsste sich also auch etwas Fumar- bzw. Maleinsäure verflüchtigt haben. Dies konnte auch an einer reinen Fumarsäurelösung bestätigt werden[2]).

Betrachtet man in den Tabellen 1—6 zunächst die Titerabnahmen, so findet man die früher[3]) bei ursprünglich reinen Fumar- bzw. Maleinsäurelösungen gemachten Beobachtungen bestätigt. Damals ergab sich in etwas über 3000 Stunden in ungefähr gleichkonzentrierten Lösungen bei der Maleinsäure mit dem Präparat „Kopf“ eine Titerabnahme von etwa 6%, bei der Fumarsäure mit dem Präparat Nr. 17 eine Titer-

---

[1]) Mit Korrektur für das vorhandene Phenolphtalein.

[2]) Je 20·12 ccm einer nicht bestrahlten, reinen 0·02120 molaren Fumarsäurelösung hinterliessen 0·0492 bzw. 0·0476 g Trockenrückstand (ber. 0·04948 g). Die ersteren verbrauchten 12·39 ccm Barytlauge (ber. 12·42) und hinterliessen lufttrocken 0·1114 g Baryumsalz, woraus sich das Äquivalentgewicht 135·0 ergibt, was wieder für $^1/_2(C_4H_2O_4Ba + H_2O)$ stimmt, während Anschütz für Baryumfumarat $1^1/_2$ H_2O angibt (B. **12**, 2283).

[3]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Blindversuch. Temperatur 14—22°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	M_{Mittel} [1]
0	12·56	0·02132	2904	136·2	48·0	
		0·01066	1775	166·5	48·0	48·2
		0·00533	1068	200·4	49·3	
1078	12·56	0·02132	2930	137·4	48·8	
		0·01066	1771	166·2	47·6	48·3
		0·00533	1059	198·7	47·7	
1097	12·56	0·02132	—	—	—	
		0·01066	1776	166·6	47·8	47·8
		0·00533	1061	199·1	47·9	
2902	12·57	0·02134	2919	136·8	48·4	
		0·01067	1772	166·1	47·5	48·0
		0·00534	1058	198·3	47·5	

Tabelle 2.

Lösung von Tabelle 1 mit „Kopf“. Temperatur 6°—12°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	A	M'	M
1078	12·32	0·02092	—	—	—	—	—	—
		0·01046	1735	165·9	46·9	3·75	46·5	48·3
		0·00523	1038	198·5	46·9		46·7	48·6
2902	11·87	0·02015	2673	132·6	43·7		42·3	47·5
		0·01008	1628	161·5	44·5	11·0	42·1	47·3
		0·00504	972	193·0	42·3		42·3	47·5

Tabelle 3.

Präparat Nr. 17; Temperatur 6°—12°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	A	M'	M''
0″	12·56	0·02132	2208	103·6	24·0			
		0·01066	1397	131·0	24·3			
		0·00533	857	161·6	23·4			
1078	12·35	0·02097	2187	104·3	24·1		24·1	24·9
		0·01048	1372	130·9	23·7	3·3	23·9	24·7
		0·00524	848	161·8	23·0		23·4	24·2
2902	11·94	0·02027	2094	103·2	22·5		22·5	24·9
		0·01014	1328	131·1	22·8	9·85	23·3	25·9
		0·00507	828	163·5	22·9		24·2	26·8

[1] Bei den M_{Mittel} sind die bei den grössten Konzentrationen gefundenen M-Werte mit doppeltem, die bei den mittleren Konzentrationen mit einfachem, die bei den kleinsten Konzentrationen mit halbem Gewichte in Rechnung gestellt.

Die Versuche der Tab. 2 und 3 einerseits, 5 und 6 andererseits liefen gleichzeitig.

Tabelle 4.

Blindversuch. Temperatur 17°—25°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	M_{Mittel}
0	12·56	0·02132	2672	125·3	39·9	
		0·01066	1648	154·6	40·1	40·0
		0·00533	996	187·0	40·2	
2040	12·58	0·02135	2682	125·6	40·2	
		0·01068	1646	154·1	39·8	39·9
		0·00534	989	185·3	39·2	
2042[1])	12·68	0·02152	2685	124·8	39·9	
		0·01076	1659	154·1	40·1	39·9
		0·00538	997	185·3	39·5	

Tabelle 5.

Lösung von Tab. 4 mit Präparat Nr. 17; Temperatur 10°—14°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	A	M'	M''
2082	11·70	0·01986	2478	124·8	37·0		36·0	41·8
		0·00993	1497	150·7	38·1	13·7	35·1	40·7
		0·00497	929	187·0	38·0		38·4	44·4

Tabelle 6.

Präparat Kopf; Temperatur 10°—14°.

t	a	A	$\varkappa \cdot 10^6$	μ_v	M	A	M'	M''
0	12·51	0·02124	3356	158·0	64·3			
		0·01062	2035	191·6	63·8			
		0·00531	1191	224·4	63·1			
2232	11·60	0·01968	3079	156·4	60·4		57·3	67·2
		0·00984	1863	189·2	60·0	14·7	57·5	67·4
		0·00492	1089	221·3	59·1		57·5	67·4

abnahme von etwa 8%. Hier wurden in 2—3000 Stunden Titerabnahmen von 5—7% beobachtet. Eine Abhängigkeit des Titerrückganges von der Zusammensetzung des Gemisches lässt sich nicht erkennen.

Betrachtet man nur die jeweilig gleichzeitig laufenden Versuche, so würde sich eher eine ganz geringfügige, weit unter den möglichen Versuchsfehlern bleibende Zunahme des Titerrückganges mit steigendem Maleinsäuregehalte ergeben, während die früheren Versuche eher eine grössere Abnahme des Titers der Fumarsäurelösung erkennen liessen. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der

[1]) Die Lösung war vorher aufgekocht worden.

Titerabnahme zu, denn die Lösungen der Tab. 5 und 6 weisen trotz kürzerer Bestrahlungszeiten grössere Abnahmen auf als die Lösungen der Tab. 2 und 3.

Über die Lage des Gleichgewichtes lässt sich auch aus den obigen Versuchen kein vollkommen einwandfreier Schluss ziehen, denn die hier gemachte Annahme, dass die Titerabnahme nur durch Entstehen von Acrylsäure bedingt sei, trifft sicher nicht genau zu, zumal die schon früher beobachtete Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch die bestrahlten Lösungen auch hier bestätigt werden konnte. Trifft aber obige Annahme annähernd zu, so würde sich bei sämtlichen Bestimmungen — mit Ausnahme der zweiten Bestimmung der Tab. 2, wo eine geringe, die Messungsfehler nicht übersteigende Abnahme des relativen Maleinsäuregehaltes gefunden wurde — eine Zunahme des Maleinsäuregehaltes im Verhältnis zum Fumarsäuregehalte ergeben. Daraus ist, immer die Richtigkeit obiger Annahme vorausgesetzt, der Schluss zu ziehen, dass die Lage des Gleichgewichts in der Radiumstrahlung von der im Lichte der Quecksilberlampe, wo sie bei gleicher Konzentration, aber 45—50° bei 72% Maleinsäure gefunden wurde, nicht sehr verschieden ist.

Da übrigens nach Luginin[1]) und Stohmann[2]) die molekulare Verbrennungswärme der Fumarsäure rund 320, die der Maleinsäure rund 327 Kal. beträgt, so muss bei sinkender Temperatur das Gleichgewicht sich etwas nach der Fumarsäureseite verschieben, also unter sonst gleichen Umständen bei den bei 6—14° ausgeführten Radiumversuchen mehr nach dieser Seite verschoben erscheinen als bei den Versuchen im ultravioletten Lichte, die sich auf eine Temperatur von 40—50° bezogen.

Über die Einwirkung auf wässrige Harnstofflösungen.

J. Walker und seinen Mitarbeitern[3]) verdanken wir die Erkenntnis, dass die von Wöhler[4]) entdeckte Umwandlung von cyansaurem Ammon in Harnstoff sowohl bei diesem selbst als auch bei einer Reihe seiner Homologen eine umkehrbare Reaktion darstellt, deren

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **23**, 186, 189.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 216, 217.

[3]) W. u. Hambly, Journ. Chem. Soc. London **67**, 746 (1895); W. u. Appleyard, ebenda **69**, 193 (1896); W. u. Kay, ebenda **71**, 489 (1897); W., Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 202 (1902).

[4]) Pog. Ann. **12**, 253 (1828).

Kinetik von den eben genannten Autoren sowie von Fawsitt[1]) näher untersucht worden ist Es war nun von einigem Interesse zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit der Umwandlung von Harnstoff in wässriger Lösung in cyansaures Ammon[2]) unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung sowie des ultravioletten Lichtes eine Veränderung erfährt.

Die Versuchsanordnung und Aufbewahrungsweise bei den Versuchen in der ersteren Strahlung waren genau die gleichen wie bei den Fumar-Maleinsäuregemischen. Die verwendete Harnstofflösung enthielt 30·086 g[3]) in 501·04 ccm bei 25°. Vor und nach der Bestrahlung wurden ihr spezifisches Gewicht, ihr Brechungsexponent und ihr Leitvermögen gemessen. Ersteres[3]) ergab sich bei 25° bezogen auf Wasser von 4° bei der ursprünglichen Lösung zu 1·01292, nach 1632stündiger Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates „Kopf" zu 1·01275, während bei der gleich lang in gleicher Weise aufbewahrten Lösung des Blindversuches 1·01291 gefunden wurde. Die Bestimmungen wurden mit einem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer von etwa 20 ccm Inhalt ausgeführt. Die geringfügige Abnahme bei der bestrahlten Lösung überschreitet nicht die möglichen Versuchsfehler.

Für den Brechungsexponenten wurden mit dem Refraktometer von Pulfrich (Neukonstruktion 1895) bei der ursprünglichen Lösung bei 15·7°, beim Blindversuch bei 15·9° und bei der bestrahlten Lösung bei 15·55° für Natriumlicht 1·34197 gefunden, für Wasser gleichzeitig bei 15·5° bzw. 15·9° 1·33326. Nach der Formel von Gladstone und Dale auf 15·7° reduziert, ergibt dies 1·34197, 1·34196, 1·34198 bzw. 1·33327, 1·33325. Der Brechungsexponent war also unverändert geblieben.

Die Leitfähigkeitsmessungen, die sämtlich bei 25° ausgeführt wurden, sollten Aufschluss geben über die Menge des entstandenen Ammoniumcyanats.

Zu diesem Zwecke musste zunächst das Leitvermögen von Cyanatlösungen bekannter Konzentration bestimmt werden. Nun ist nach Walker und Appleyard cyansaures Ammonium in zehntelnormaler Lösung zu 80% dissoziiert. Bei gleicher Dissoziation zeigen aber bekanntlich die Ammoniumsalze das gleiche Leitvermögen wie die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 601 (1902); Journ. Chem. Soc. London **85**, 1581 (1904); **87**, 393 (1905); mit G. J. Burrows **105**, 609 (1914).

[2]) Sowie des letzteren in Ammoncarbonat.

[3]) Reduziert auf den luftleeren Raum.

Kaliumsalze der gleichen Säure. Es konnte daher mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit auch aus dem Zusammenhang zwischen Kaliumcyanatgehalt und Leitfähigkeit auf den Ammoniumcyanatgehalt von Lösungen bekannter Leitfähigkeit geschlossen werden.

In der nachstehenden Tabelle bedeutet nun $\varkappa$ das spezifische Leitvermögen in reziproken Ohm einer Λ Mole im Liter enthaltenden Kaliumcyanatlösung, die aus den mittleren Partien eines älteren Präparates bereitet worden war, $\varkappa'$ gilt für eine Lösung, bei der diese Anteile aus kochendem, etwa $90\,^0/_0$igem Alkohol umkristallisiert worden waren, $\varkappa''$ für eine Lösung des gleichen gereinigten Präparates, die aber gleichzeitig ein Mol Harnstoff im Liter enthielt. Dabei ist stets die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers abgezogen. Wird auch die Leitfähigkeit einer molaren Lösung des verwendeten Harnstoffs von den $\varkappa''$ abgezogen, so erhält man die unter $\varkappa'''$ angegebenen Werte.

Tabelle 7.

Λ	$\varkappa \cdot 10^5$	$\Lambda \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' 10^6$	$\varkappa'' 10^6$	$\varkappa''' 10^6$
0·1	816	10	899	898	—	—
0·05	420	5	458	457	451	441
0·025	219	2·5	231	227	228	218
0·0125	111	1·25	117	116	117	107
—	—	0·625	—	—	61	51

Es wird also durch die Anwesenheit von Harnstoff in molarer Lösung das Leitvermögen von Kaliumcyanatlösungen nicht merklich beeinflusst, wie dies schon für Ammoniumcyanatlösungen und $^1/_8$ normalen Harnstoff von Fawsitt festgestellt wurde[1]).

Aus den Λ und $\varkappa'''$ obiger Tabelle wurden nun die pro Liter entstandenen Mole cyansauren Ammons beim Radiumversuche, beim Blindversuche und bei je einem mit molarer Harnstofflösung bei 25° und etwa 37° und viertelmolarer Harnstofflösung bei 25° ausgeführten Versuche durch Messung von deren spezifischem Leitvermögen auf graphischem Wege ermittelt.

Dabei ist also das gesamte Leitvermögen als von cyansaurem Ammon herrührend angenommen, demnach auch das durch aus letzterem entstandenes Ammoncarbonat bedingte[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 601 (1902).

[2]) Übrigens ändert sich das Leitvermögen der Kaliumcyanatlösungen nur langsam. In einer hundertstelnormalen Lösung stieg $\varkappa' \cdot 10^6$ in 8 Tagen bei 25° von 898 auf 903.

In den nachstehenden Tabellen ist $k = \frac{1}{t} \log \frac{A - x_0}{A - x}$, wobei x_0 die zu Versuchsbeginn vorhandenen, x die nach t Stunden entstandenen Mole cyansaures Ammon pro Liter bei 25° wiedergibt. Es wurde also die Gegenreaktion vernachlässigt ebenso wie dies Fawsitt bei seinen später zu erwähnenden bei 90·1° bzw. 99·2° ausgeführten Versuchen getan hat.

Tabelle 8.

Molare Harnstofflösung; Temperatur 25°.

t	A	$\varkappa \cdot 10^6$	$k \cdot 10^3$	$x \cdot 10^6$
0	1	13·4	0·16	—
	0·5	7·22	0·09	—
51·8	1	35·2	0·44	2·3
	0·5	18·3	0·225	2·3
	0·25	9·33	0·113	2·3
96·3	1	55·6	0·675	2·2
	0·5	28·6	0·350	2·2
	0·25	14·7	0·175	2·2 (2·4)[1]
171	1	84·5	1·00	2·0
	0·5	44·2	0·54	2·3
	0·25	22·4	0·275	2·3 (2·4)[1]
268	1	125·4	1·46	2·1
	0·5	66·0	0·79	2·3
	0·25	33·9	0·41	2·4 (2·4)[1]
435	1	187·2	2·16	2·0
	0·5	98·6	1·15	2·1
	0·25	50·1	0·62	2·3 (2·3)[1]
510	1	218·5	2·50	2·0
	0·5	112·4	1·31	2·1
	0·25	56·7	0·69	2·2 (2·2)

Tabelle 9.

Viertelmolare Harnstofflösung; Temperatur 25°.

t	$\varkappa \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$	$k \cdot 10^6$
0	9·42	0·113	—
50	16·0	0·195	3·0
121	24·8	0·30	2·7
218	37·1	0·45	2·7
385	55·2	0·67	2·5
459	65·0	0·78	2·6

Tabelle 10.

Molare Harnstofflösung; Temperatur 37°.

t	$\varkappa \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$	$k \cdot 10^6$
0	35·2	0·43	—
47	154·5	1·79	12·5

Tabelle 11.

Molare Harnstofflösung.

Präparat „Kopf"; Temperatur 2—10°.

t	$\varkappa \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$	$k \cdot 10^7$
0	9·7	0·12	—
1632	84·0	0·99	2·3
Blindversuch; Temperatur 2—8°.			
1632	73·0	0·87	2·0

Beim Versuche der Tab. 8 sind zum besseren Vergleiche mit dem der Tab. 9, bei dem die bei ersterem nach 51·8 Stunden erhaltene, vierfach verdünnte Lösung verwendet worden war, für $A = 0·25$ die k-Werte auch von diesem Zeitpunkte ab gerechnet. Vergleicht man sie (die Zahlen in Klammern) mit denen der Tab. 9, so erkennt man, dass sie mit steigender Harnstoffkonzentration abnehmen. Diese Beobachtung hat schon Fawsitt an seinen bei 90—99° ausgeführten

[1]) Von $t = 51·8$, $x \cdot 10^3 = 0·113$ ab gerechnet.

Versuchen gemacht und durch die Wirkung des Ammoncarbonat erklärt.

Der genannte Autor findet eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 3·6fache bei einer Temperaturerhöhung um 10°. Die Versuche der Tab. 8 und 10 bestätigen die ausserordentliche Höhe des Temperaturkoeffizienten; für 10° Erhöhung würde sich danach die Reaktionsgeschwindigkeit etwa vervierfachen.

Für 90·1° findet Fawsitt für Minuten $k \cdot 10^5 = 23$. Damit findet man mit seinem Temperaturkoeffizienten (3·6) und Stunden für 37° $k \cdot 10^6 = 16$, für 25° $k \cdot 10^6 = 3{\cdot}4$.

Nun beziehen sich aber die Fawsittschen Versuche auf $^1/_8$ normale = $^1/_{16}$ molare Harnstofflösungen. Die eigenen Versuche ergaben bei 25° für molare Lösungen etwa $k \cdot 10^6 = 2{\cdot}2$, für viertelmolare 2·7, daraus liesse sich für $^1/_{16}$ molare Lösungen ein Wert von über 3 extrapolieren und für 37° aus dem für eine molare Lösung gefundenen $k \cdot 10^6 = 12{\cdot}5$ etwa 16—20. Die Übereinstimmung mit den aus den Fawsittschen Versuchen extrapolierten Werten ist also befriedigend. Ebenso wie die Versuchsreihen dieses Autors zeigen auch die eigenen ein leichtes Absinken der k-Werte mit dem Fortschreiten der Reaktion, was sich durch das Vernachlässigen der Gegenreaktion erklärt.

Die Tab. 11 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim Radiumversuche zwar etwas grösser als beim gleichzeitig laufenden Blindversuche war, da aber die mittlere Temperatur bei ersterem eher etwas höher war als bei letzterem, so lässt sich dieser Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bei deren grossem Temperaturkoeffizienten vielleicht auch dadurch erklären. Jedenfalls erkennt man, dass der Einfluss der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines etwa 80 mg Radiummetall enthaltenden Präparates auf die Umwandlungsgeschwindigkeit wässriger Harnstofflösungen, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, nur gering sein kann.

Bei der vielfach beobachteten Analogie zwischen der Wirkung der durchdringenden Radiumstrahlen und der des ultravioletten Lichtes war es nun von Interesse, wie sich Harnstofflösungen in diesem verhalten würden.

D. Berthelot und H. Gaudechon[1]) haben damit aus festem Harnstoff ein zu 7% aus CO_2, zu 65% aus H_2 und zu 28% aus CH_4 bestehendes Gas erhalten können, während bei wässrigen Lösungen von Harnstoff das bei der Bestrahlung erhaltene Gas aus 84% H_2 und

---

[1]) Compt. rend. **151**, 478.

16 % CH_4 bestand und sich in der alkalisch reagierenden Flüssigkeit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ befanden. Indessen entstehen die letzteren Produkte bekanntlich auch ohne Licht, zumal die Versuchstemperatur etwa 80—90° betrug und besagen nichts über einen etwaigen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit in cyansaures Ammon.

Ich habe daher auch Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in der schon mehrfach beschriebenen[1]) Versuchsanordnung vorgenommen, die in den beiden nachstehenden Tabellen wiedergegeben sind. Bestrahlt wurden molare Lösungen und zwar 75 ccm in einem Quarzkolben und gleichzeitig 65 ccm in einem farblosen Glaskolben. Die Kolben waren mit Uhrgläsern bedeckt, der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte betrug etwa 6 cm. Nach der Bestrahlung wurde das dabei verdunstete Wasser, etwa 0·2 g bzw. 0·1 g, durch Wägung ermittelt und vor der Bestimmung der Leitfähigkeit und des spezifischen Gewichtes ersetzt. Die mittlere Temperatur betrug etwa 37°.

Tabelle 12.

t	$\varkappa \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$	$k \cdot 10^6$	Gefässmaterial
0	13·4	0·16	—	—
48	146·5	1·70	14·0	Quarz
48	146·2	1·70	14·0	Glas

Man erkennt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Glasgefäss und im Quarzgefäss die gleiche ist und sich von der im Versuch der Tab. 10 bei gleicher Temperatur aber bei Lichtabschluss beobachteten nicht wesentlich unterscheidet. Es wirkt also unter den Versuchsbedingungen weder sichtbares noch ultraviolettes Licht wesentlich beschleunigend auf die Harnstoffumwandlung.

Für die Dichte bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, wurde vor der Bestrahlung 1·01281, nach 48stündiger Bestrahlung im Quarzgefässe 1·01294, also innerhalb der möglichen Messfehler der gleiche Wert gefunden.

Gegenüber ammoniakalischer Silberlösung in der Hitze zeigte bei gleichzeitig unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Proben die mit dem Radiumpräparate bestrahlte Lösung ein stärkeres Reduktionsvermögen als die mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen, von

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien 128, IIa, 831 (1919); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 119.

letzteren reduzierte die im Quarzgefäss stärker als die im Glasgefäss, diese wieder stärker als eine nicht bestrahlte, fünf Wochen lang in einem farblosen Glaskolben im zerstreuten Tageslicht aufbewahrte Lösung.

Über die Einwirkung auf wässerige Lösungen von Ameisensäure und Benzoesäure.

Kürzlich[1]) wurde bei der Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser mit einer Quarzquecksilberlampe die Bildung von Benzoesäure, Ameisensäure und Oxalsäure beobachtet, bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung dagegen nur das Entstehen der beiden ersteren Säuren, nicht aber von unter den Versuchsbedingungen nachweisbaren Mengen Oxalsäure.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die Ameisensäure bzw. die Oxalsäure Einwirkungsprodukte auf Toluol oder wenigstens teilweise auf zunächst entstandene Benzoesäure bzw. Ameisensäure darstellen.

Zu diesem Zwecke wurden in den wiederholt beschriebenen Versuchsanordnungen[2]) wässerige Lösungen von Kahlbaumschen Präparaten der beiden letzteren Säuren einerseits mit einer Quarzquecksilberlampe, andererseits mit in Glas eingeschmolzenen Radiumpräparaten bestrahlt. Im letzteren Falle gelangten je 100 ccm Lösung zur Verwendung, im ersteren im Quarzkolben 75 ccm, im Glaskolben 65 ccm. Dabei betrug der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte 6·5 bzw. 5·5 cm, die kürzeste Luftschicht zwischen Lampe und Kolben 2·7 bzw. 3 cm. Beide Kolben waren während der Bestrahlung mit Glashütchen bedeckt, die mittlere Temperatur betrug 35—37°. Die in eine Tabelle zusammengefassten Versuche beziehen sich auf gleichzeitige Bestrahlungen. Die Bedeutung der Buchstaben ist die früher erwähnte, nur wird unter *a* der Verbrauch an 0·0683 normaler Barytlauge für 24·96 ccm der auf 25° erwärmten bzw. abgekühlten Lösungen wiedergegeben, unter *k* die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation.

Die Leitfähigkeitsmessungen beziehen sich gleichfalls auf 25°.

---

[1]) Wien. akad. Sitzungsber. 128, IIa, 831 (1919); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 119.

[2]) Netzspannung 220 Volt, Stromstärke 2·2 Ampère, Vorschaltwiderstand 68 Ohm, daher Lampenwiderstand 32 Ohm, Energieverbrauch der Lampe pro Stunde etwa 133000 g-cal.

1. Ameisensäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Tabelle 13.

75 ccm im Quarzkolben bestrahlt, 0·13 g verdunstetes Wasser ersetzt.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	$75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3$
0	9·10	0·02490	33·80	19·9	—
		0·01245	46·53	19·6	—
		0·00623	63·77	19·4	—
27	7·29	0·01995	37·54	19·9	14
		0·00998	51·45	19·5	—
		0·00449	70·42	19·3	—

Tabelle 14.

75 ccm im Quarz-, 65 ccm im Glaskolben bestrahlt; in ersterem 0·17 g, in letzterem 0·07 g verdunstetes Wasser ersetzt.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	Gefässmaterial	$75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3$
0	36·58	0·1001	17·46	20·4	—	—
		0·0501	24·34	20·3	—	—
		0·0250	33·96	20·2	—	—
27	32·77	0·0883	18·62	20·4	—	33
		0·0442	26·02	20·5	Quarz	—
		0·0221	36·53	20·8	—	—
27	36·46	0·0998	17·56	20·6	—	—
		0·0499	24·35	20·2	Glas	—
		0·0250	33·90	20·1	—	—

Sämtliche Lösungen waren nach der Bestrahlung farblos geblieben.

Die geringe Titerabnahme bei der im Glaskolben bestrahlten Lösung ist auf Verflüchtigung von Ameisensäure mit den Wasserdämpfen zurückzuführen, denn 24·96 ccm der gleichen ursprünglichen Lösung ($a = 36·58$) verbrauchten, nachdem sie gleichfalls 24 Stunden lang bei gleicher Temperatur in einem mit Glashütchen bedeckten Kolben vollkommen vor Licht geschützt, aufbewahrt worden waren, auch nur mehr 36·44 ccm Barytlauge. Die Dissoziationskonstante bleibt sowohl bei den Bestrahlungen im Glas- als auch bei denen im Quarzkolben innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert. Es war somit aus der Ameisensäure keine Oxalsäure entstanden und die bei der Bestrahlung von Toluol beobachtete muss daher ein Einwirkungsprodukt auf letzteres oder auf Benzoesäure sein.

Während aber Strahlen von einer Wellenlänge von mehr als 0·34 μ unter den Versuchsbedingungen auf wässerige Ameisensäurelösungen gänzlich wirkungslos sind, bringen Strahlen, die noch von Quarz, aber

nicht mehr von Glas durchgelassen werden, deren Wellenlängen also zwischen 0·22 und 0·34 μ liegen, recht beträchtliche Titerabnahmen hervor. Diese müssen auf Zersetzungen im Sinne der Reaktionen $HCOOH = CO_2 + H_2$ und $HCOOH = CO + H_2O$ zurückzuführen sein; denn Daniel Berthelot und Henry Gaudechon[1]) haben bei der Bestrahlung von Ameisensäure mit einer Quarzquecksilberlampe gefunden, dass die gasförmigen Reaktionsprodukte zu 59 % aus CO_2, 21 % aus CO, 19 % aus H_2 und 1 % aus CH_4 bestehen. Dafür, dass die im Quarzkolben bestrahlten Lösungen neben unveränderter Ameisensäure nur Spuren dieser Produkte enthielten, spricht die erwähnte Gleichheit der Dissoziationskonstanten mit denen der nicht oder im Glaskolben bestrahlten Lösungen.

Gemessen an der Titerabnahme nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit langsamer als die Säurekonzentration zu. Dies geht auch aus der nachstehenden Versuchsreihe (Tab. 15) hervor, bei der ursprünglich 75 ccm Ameisensäurelösung im Quarzkolben bestrahlt und nach t-Stunden nach dem Ersatz der jeweilig verdunsteten Wassermenge (0·03—0·20 g) 5·03 ccm entnommen und mit obiger Barytlauge titriert wurden. Der Verbrauch an letzterer ist unter b angeführt, während v das Volum der Lösung in ccm bedeutet, O ihre Oberfläche und zwar in einem solchen Masse, dass sie für $v = 75$ gleich 1 wird. Die monomolekulare Konstante (K) steigt beständig.

Tabelle 15.

t	b	A	$\frac{v}{O} \cdot \frac{A_{t_{n-1}} - A_{t_n}}{t_n - t_{n-1}} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^5$
0	7·35	0·0998	—	—
42	5·96	0·0809	34	217
64·8	5·20	0·0706	33	232
112·3	3·73	0·0506	30	263
159·8	2·60	0·0353	23	282
206·9	1·71	0·0232	17	306

Bei der letzten Bestimmung wurden 24·96 ccm titriert und der Verbrauch (8·49 ccm) auf 5·03 ccm umgerechnet. Für die Dissoziationskonstante $k \cdot 10^5$ waren ursprünglich für $A = 0·0998$, 0·0499, 0·0249 : 20·5, 20·1, 20·1 gefunden worden, nach 206·9stündiger Bestrahlung für $A = 0·0232$, 0·0116, 0·0058 : 20·2, 19·9, 19·4; sie war also, da sie ja für Ameisensäure mit sinkender Konzentration sinkt, unverändert geblieben, wie auch der Vergleich mit dem Versuche der Tab. 13 lehrt. Dass bei der Reaktion keine die Reaktion beschleunigenden oder ver-

[1]) Compt. rend. **151**, 478, 1349.

zögernden Produkte entstehen, erhellt daraus, dass 55 ccm frisch bereiteter Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}03558$ ($k \cdot 10^5 = 20{\cdot}2,\ 20{\cdot}0,\ 19{\cdot}5$) nach 47·1 Stunden, also bei gleichem Volum und bei gleicher Bestrahlungszeit wie zwischen der letzten und der vorletzten Bestimmung der Tab. 15, $A_t = 0{\cdot}02454$ ($k \cdot 10^5 = 20{\cdot}0,\ 19{\cdot}7,\ 19{\cdot}4$) ergaben, demnach $55 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3 = 16$. Die vorstehend benutzten Ameisensäurelösungen waren mit ausgekochtem Wasser ($\varkappa = 1{\cdot}45 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm bei 25°) bereitet worden. Dass Luft und Kohlensäuregehalt keine merkliche Rolle spielen, ergibt sich daraus, dass 75 ccm einer mit nicht ausgekochtem destilliertem Wasser bereiteten Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}02340$, nach 22·5 Stunden $A_t = 0{\cdot}01954$ ergaben, somit $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3 = 13$, während der analoge Versuch der Tab. 13 für diesen Wert 14 ergeben hatte. Die Versuche wurden in derselben Reihenfolge ausgeführt wie sie hier besprochen wurden, nur der der Tab. 13 nicht als erster, sondern als vorletzter. Um zu sehen, wie weit die Wirksamkeit der Lampe konstant geblieben war, wurden schliesslich wieder 75 ccm mit obigem ausgekochten Wasser bereiteter Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}1007$, ($a = 36{\cdot}80$) durch 41·7 Stunden bestrahlt, worauf sich $A_t = 0{\cdot}0865$ ($a = 31{\cdot}61$), $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3 = 26$ ergab, demnach gegenüber den ersten Versuchen (Tab. 14 und 15) eine Abnahme, doch betrug sie zwischen den äussersten Versuchen nicht mehr als etwa 20 %[1]. Für $A_0 = 0{\cdot}2134$ wurde nach 28 Stunden $A_t = 0{\cdot}2008$, $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} \cdot 10^3 = 34$ gefunden. Die Absorption der wirksamen Strahlen war also schon für $A = 0{\cdot}1$ recht weitgehend.

Für die ursprüngliche und die im Glaskolben bestrahlte Lösung des Versuches der Tab. 14 wurde $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}99835$, für die im Quarzkolben bestrahlte 0·99818 gefunden. Bei Tab. 15 war für $t = 0$ $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}99830$, für $t = 206{\cdot}9$ $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}99743$. Im ersteren Falle hatte also die Differenz gegenüber der Dichte von reinem Wasser $\left(d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}99707\right)$ um 13 % abgenommen gegenüber einer Titerabnahme von 12 %, im letzteren Falle waren diese Abnahmen 71 bzw. 77 %.

---

[1]) Nach weit über 300stündiger Brenndauer; nach **Coblenz, Long, Kahler** — vgl. Naturw. vom 9./V. 1919 — sinkt die Gesamtstrahlung einer *Hg*-Lampe nach 1000-stündiger intermittierender Betriebsdauer um 50—70 %, die Strahlung von $\lambda < 0{\cdot}45\ \mu$ von 20 % auf 14 % der Gesamtstrahlung.

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Das Ergebnis der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung (Präparat 17) gibt die nachstehende Tabelle. Die Versuchstemperatur betrug 2—8°, Lichtwirkung war ausgeschlossen.

Tabelle 16.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^4$	Anmerkung
0	38·15	0·1044	17·28	2·09	
		0·0522	24·25	2·09	
		0·0261	33·58	2·06	
1632	37·12	0·1017	17·58	2·11	
		0·0509	24·39	2·07	Präparat Nr. 17
		0·0255	33·72	2·03	
1633	38·15	0·1044	17·20	2·07	
		0·0522	24·17	2·08	Blindversuch
		0·0261	33·64	2·07	

Analog wie bei der Bestrahlung mit der Quecksilberlampe, wenngleich in weitaus geringerem Masse, hatte also auch hier der Titer abgenommen, während die aus dem gefundenen Leitvermögen berechnete Dissoziationskonstante innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben war. Es entsteht also aus der Ameisensäure auch in der durchdringenden Radiumstrahlung keine Oxalsäure und anscheinend auch keine andere Säure ausser etwa Spuren von Kohlensäure. Die bestrahlte Lösung war farblos geblieben. Je 24·96 ccm der bestrahlten Lösung und der Lösung vom Blindversuche wurden nach der Titration mit Phenolphtalein und Barytlauge eingedampft; sie hinterliessen nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz und nach Abzug einer empirisch ermittelten Korrektur für das vorhandene Phenolphtalein einen rein weissen Rückstand von 0·2880 g bzw. 0·2984 g, während sich für ameisensaures Barium 0·2887 bzw. 0·2961 g berechnen lassen. Auch dies spricht ebenso wie das Gleichbleiben der Dissoziationskonstante dafür, dass auch in der bestrahlten Lösung nur Ameisensäure enthalten war. Die Dichten $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ wurden für die ursprüngliche Lösung zu 0·99839, nach 1633 Stunden zu 0·99836 und in der 1632 Stunden der Radiumstrahlung ausgesetzten Lösung zu 0·99840 gefunden, waren also innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben.

Für den Brechungsexponenten für Natriumlicht wurden in der ursprünglichen Lösung bei 17·7° 1·33347, bei 18·4° 1·33339 gefunden, die für 15·4° nach der Formel von Gladstone und Dale 1·33358

bzw. 1·33356 geben, während nach 1632 Stunden für die bestrahlte Lösung bei 15·4° 1·33359 und 1·33363, für die nicht bestrahlte Lösung bei 15·35° 1·33363 gefunden wurde. Es war also auch der Brechungsexponent unverändert geblieben.

2. Benzoesäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Bei der Bestrahlung von wässerigen Benzoesäurelösungen in Quarzgefässen mit der Quecksilberlampe[1]) trat stets neben Gelbfärbung eine Erhöhung der molaren Leitfähigkeit ein. Aus letzterer wurde die Dissoziationskonstante so als läge reine Benzoesäure vor — also mit der Zahl 374 für die Grenzleitfähigkeit — berechnet und daraus nach der Mischungsregel mit den k-Werten $6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2{\cdot}09 \cdot 10^{-4}$ für die Benzoe- bzw. Ameisensäure der Gehalt an letzterer. Wie die in der Tab. 17 angeführten Leitfähigkeitsmessungen mit nichtbestrahlten Benzoesäure-Ameisensäuremischungen von bekannter Zusammensetzung zeigen, erhält man so noch bei einem Ameisensäuregehalte von 9 Äquivalentprozenten angenähert richtige Werte. Sie sind unter % Am. ber. in den Tabellen angegeben. In einigen Fällen wurde bei der Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit und der Dissoziationskonstante die Hälfte der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers berücksichtigt; die so erhaltenen Werte sind unter μ'_v und k' angegeben, die % Am. ber. beziehen sich dann auf letztere.

Tabelle 17.

Nicht bestrahlte Mischungen von Benzoesäure und Ameisensäure.

4·50% Ameisensäure				9·00% Ameisensäure			
A	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.
0·02569	19·10	7·06	3·9	0·02570	20·19	7·92	9·9
0·01284	27·11	7·28	5·4	0·01285	28·31	7·97	10·2
0·00642	37·53	7·18	4·7	0·00643	39·24	7·90	9·7
Mittel	—	7·17	4·7	Mittel	—	7·93	9·9

Tabelle 18.

75 ccm im Quarzkolben bestrahlt, verdunstetes Wasser nicht ersetzt.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.
0	10·64	0·02912	17·29	6·55	—
		0·01456	24·45	6·66	—
		0·00778	34·32	6·75	—
22·5	10·66	0·02918	17·92	7·04	3·8
		0·01459	25·04	7·00	3·5
		0·00730	35·01	7·05	3·8

[1]) Diese Betrachtungen gingen zeitlich jenen der Ameisensäure unmittelbar voran.

Tabelle 19.

75 ccm im Quarzkolben bestrahlt, verdunstetes Wasser nicht ersetzt.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.
0	9·38	0·02568	18·50	6·61	—
		0·01284	26·04	6·69	—
		0·00642	36·45	6·75	—
47	9·40	0·02573	20·60	8·25	12·1
		0·01286	28·51	8·09	11·0
		0·00643	38·88	7·76	8·8

Tabelle 20.

75 ccm im Quarz-, 65 ccm im Glaskolben bestrahlt; in ersterem 0·23 g, in letzterem 0·09 g verdunstetes Wasser ersetzt.

t	a	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$	% Am. ber.	Gefässmaterial
0	5·16[1]	0·01412	24·73	6·61	6·57	—	—
		0·00706	34·47	6·60	6·54	—	—
		0·00353	48·01	6·66	6·58	—	—
54	5·17	0·01415	25·19	7·22	7·18	4·2	Quarz
		0·00708	35·75	7·17	7·11	4·7	
54	5·17	0·01415	24·37	6·43	6·39	—	Glas
		0·00708	34·06	6·46	6·40	—	

Die im Glasgefässe bestrahlte Lösung war farblos geblieben und zeigte auch, wie man aus der Tabelle erkennt, keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Für die Zersetzung der Benzoesäure kommen also nur Strahlen von geringerer Wellenlänge als 0·34 μ in Betracht.

Im Versuch der Tab. 19 zeigen die berechneten Ameisensäurekonzentrationen einen stark absteigenden Gang und zwar auch dann, wenn man die genaue Rechnung unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation für ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch durchführt.

Es kann daher die Annahme, dass nur ein solches vorlag, nicht mehr mit genügender Genauigkeit zutreffen, vielmehr muss noch eine dritte Säure vorhanden gewesen sein. Es wurde nun für einige Benzoesäure-, Ameisensäure- und Oxalsäuregemische bekannter Zusammensetzung die Leitfähigkeit gemessen und daraus in der oben angegebenen Weise die k und % Am. ber. ermittelt. Diese Versuche bringt nachstehende Tabelle.

[1]) Es wurden 49·92 ccm titriert, für die 10·32 ccm Barytlauge verbraucht wurden.

Tabelle 21.

Nicht bestrahlte Mischungen von Benzoe (B. %), Ameisen- (Am. %) und Oxalsäure (O. %)

Λ	B. % = 87·83; Am. % = 8·67; O. % = 3·50			B. % = 93·88; Am. % = 4·37; O. % = 1·75			B. % = 93·26; Am. % = 5·80; O. % = 0·94		
	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am ber.	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.	μ_v	$k \cdot 10^5$	% Am. ber.
0·02569	23·56	10·88	30·4	20·83	8·43	13·4	20·20	7·92	9·9
0·01285	31·50	9·95	24·0	28·14	7·86	9·4	27·93	7·74	8·6
0·00642	42·44	9·34	19·7	38·68	7·66	8·1	38·63	7·64	7·9

Auch hier ergibt sich überall ein absteigender Gang der k und natürlich auch der daraus abgeleiteten scheinbaren Ameisensäurekonzentrationen. Am ähnlichsten sind die Zahlen des zweiten Versuchs obiger Tabelle mit denen des Versuchs der Tab. 19 und die Lösung dieses letzteren könnte daher auch schliesslich eine ähnliche Zusammensetzung gehabt haben, also etwa $1^1/_4$ bis $1^1/_2$% Oxalsäure neben $5^1/_2$ bis 5% Ameisensäure und rund 93% Benzoesäure. Es dürfte also tatsächlich bei der Bestrahlung der letzteren Säure Oxalsäure entstehen.

Nun wurde bei etwa ebenso langer Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser in einem nur wenig kleineren Lampenabstande (5 gegen 6·5 cm) ein 0·024 normales Säuregemisch erhalten, das nur zu etwa 44% aus Benzoesäure, dagegen zu rund 36% aus Ameisensäure und zu etwa 20% aus Oxalsäure bestanden haben dürfte. Im Hinblick auf die sehr viel geringere Zersetzung, die, wie der Versuch der Tab. 20 zeigt, Benzoesäure besonders in verdünnterer Lösung erfährt, wird man schliessen müssen, dass ein Teil der bei dem Toluolversuche vorgefundenen Ameisensäure und Oxalsäure durch direkte Einwirkung auf das Toluol und nicht sekundär aus primär gebildeter Benzoesäure entstanden ist [1]).

[1]) Von den drei Lösungen der Tab. 20 wiesen weder die Dichten die möglichen Versuchsfehler übersteigende Unterschiede auf noch auch die Brechungsexponenten. Für letztere wurde für Natriumlicht bei, bzw. reduziert auf 16·7° für die ursprüngliche und die im Quarz bestrahlte Lösung 1·33355, für die im Glas bestrahlte 1·33353 gefunden, für Wasser bei gleicher Temperatur 1·33323.

Je 49·92 ccm der ursprünglichen und der im Quarzkolben bestrahlten Lösung der Tab. 20 hinterliessen nach der Titration mit Phenolphtalein und Barytlauge nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz und Abzug einer empirisch festgestellten Korrektur für die zugesetzte Menge Phenolphtalein 0·1350, bzw. 0·1354 g Bariumsalz, während für die verbrauchten 10·32 bzw. 10·34 ccm Barytlauge sich für $(C_7H_5O_2)_2Ba$ 0·1337 und 0·1340 und für $(C_7H_5O_2)_2Ba + H_2O$ — vgl. Kolbe und Lautermann, Ann. d. Chem.

Alle im Quarzkolben bestrahlten Lösungen reduzierten ammoniakalische Silberlösung augenblicklich schon in der Kälte, es musste also ausser Ameisensäure noch eine andere reduzierende Substanz entstanden sein.

Während 20 ccm der nichtbestrahlten Lösung des Versuchs der Tab. 19 mit 5 ccm 1:5 verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zur länger anhaltenden Rötung in der Kälte nicht mehr als 0·05, in der Hitze nicht mehr als etwa 0·2 ccm $\frac{n}{20}$ Permanganatlösung verbrauchten, wurden für 10 ccm der im Quarzkolben bestrahlten Lösung nach dem Versetzen mit 5 ccm 1:5 verdünnter Schwefelsäure bis die Rötung langsamer zu verschwinden begann in der Kälte etwa 2, in der Hitze etwa 4 ccm der gleichen Permanganatlösung verbraucht.

Im Gegensatze zu den bei der Bestrahlung der Ameisensäure gemachten Beobachtungen sehen wir, dass bei der Benzoesäure die Zersetzungsgeschwindigkeit, als deren Mass wir in erster Annäherung die in der oben besprochenen Weise berechneten Ameisensäuremengen ansehen können, sehr stark von der Konzentration abhängig ist. In der 0·029 normalen Lösung der Tab. 18 werden in 22·5 Stunden ungefähr doppelt so viel Mole Benzoesäure zersetzt als in der 0·014 normalen der Tab. 20 in 54 Stunden, in der letzteren aber etwa viermal weniger als in der 0·026 normalen Lösung der Tab. 19 in 47 Stunden. Verdoppelung der Konzentration bedingt also hier mindestens Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit wie bei einer bimolekularen Reaktion [1].

115, 191 — 0·1400 und 0·1404 g berechnen. Es war also zwischen dem Gewichte des Bariumsalzes aus der bestrahlten und dem aus der nichtbestrahlten Lösung kein Unterschied zu erkennen, beide stimmten angenähert für wasserfreies Bariumbenzoat. Das aus der bestrahlten Lösung war gelb, enthielt also noch organische Verunreinigungen.

[1] Nach der von Warburg [vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 54 (1920)] als photochemisches Grundgesetz bezeichneten Einsteinschen Annahme, dass Strahlung von der Schwingungszahl ν stets quantenweise nämlich im Betrage $h\nu$ von den absorbierenden Molekülen aufgenommen wird, lässt sich, wenn jedes Molekül nur ein $h\nu$ aufnehmen kann, die Zahl der absorbierenden Moleküle durch Division der absorbierten Energie durch $h\nu$ finden. Nach dem photochemischen Äquivalenzgesetz von Einstein aber soll jedes Molekül, das ein $h\nu$ aufgenommen hat — es wird als photochemisch beansprucht bezeichnet — Spaltung oder Umlagerung erfahren; dabei muss freilich, wie Warburg bemerkt, vor allem die zu letzterer nötige Energie kleiner als $h\nu$ sein. Da im vorliegenden Falle keine Strahlungs- und Absorptionsmessungen vorgenommen wurden, lässt sich nicht entscheiden, ob das Gesetz hier zutrifft. Wir wollen jedoch dies versuchsweise für die Ameisensäure annehmen, deren verschwindende Molekelzahl somit gleich der photochemisch in Anspruch genommenen sein soll, woraus wir die absorbierte Strah-

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Es wurde die gleiche Lösung, wie sie im Versuch der Tab. 20 verwendet worden war, durch 2302 Stunden der Einwirkung des Präparates Nr. 17 ausgesetzt. Hier und bei der gleich lang aufbewahrten Lösung des Blindversuches war jede Lichtwirkung ausgeschlossen und betrug die Versuchstemperatur etwa 2—8°. Nach Ablauf dieser Zeit war die der Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzte Lösung noch stärker gelb geworden als die mit der Quecksilberlampe bestrahlten und reduzierte ebenso wie letztere schon in der Kälte augenblicklich ammoniakalische Silberlösung, während die farblos gebliebene

---

lungsenergie berechnen wollen. Im Versuch der Tab. 14 verschwinden in 27 Stunden in den bestrahlten 75 ccm Lösung 0·885 Millimole, demnach pro Stunde 0·033. Über die Wellenlänge der hier wirksamen Strahlung wissen wir nur, dass sie zwischen 0·22 und 0·34 μ liegen muss, nehmen wir etwa 0·28 μ an, so erhalten wir für die Valenzstrahlung, das heisst für das Produkt aus $h\nu$ und der Anzahl Molekeln in der Grammolekel $\frac{28430}{0{\cdot}28}$ = rund 100000 g-cal., also rund 100 g-cal. pro Millimol. Es mussten demnach zur Zersetzung von 0·033 Millimolen pro Stunde 3·3 g-cal. absorbiert werden. Aus geometrischen Gründen konnten von sämtlichen von der Lampe ausgehenden Strahlen, wenn man die Reflexion an der Quarzwand vernachlässigt, nur etwa 4% in die Lösung gelangen. Wenn nun von dieser schon alle wirksamen Strahlen absorbiert wurden, musste die von der Lampe ausgehende, wirksame Strahlungsenergie pro Stunde 83 g-cal. betragen, das sind 0·6‰ der in die Lampe gesteckten Energie.

Ebenso wie bei der Ameisensäure muss auch bei der Benzoesäure die wirksame Wellenlänge zwischen 0·22 und 0·34 μ liegen. Nehmen wir für beide ungefähr die gleiche an, so können bei vollständiger Absorption in 22½, 47 bzw. 54 Stunden 0·74, 1·55 bzw. 1·78 Millimole Benzoesäure photochemisch beansprucht werden: entstünde aus zwei der letzteren ein Mol Ameisensäure, so würde das sogenannte Güteverhältnis d. h. die Anzahl der zersetzten Molekeln durch die der photochemisch beanspruchten für die beiden konzentrierteren Benzoesäurelösungen etwa 0·2 und 0·3, für die verdünntere 0·04 betragen. Der Umstand, dass so verschiedene Werte für dieses Güterverhältnis erhalten werden, zeigt, dass die der Rechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen nicht zutreffen. Entweder werden in der verdünnteren Lösung die wirksamen Strahlen noch lange nicht vollkommen absorbiert, oder es finden noch sekundäre Reaktionen statt usw. Dass dagegen das Güteverhältnis wesentlich kleiner als 1 gefunden wurde, beweist nicht die Unzulässigkeit obiger Annahmen, findet doch Warburg [Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 960 (1919)] bei der Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure ein Güteverhältnis 0·10 und bei der entgegengesetzten Reaktion 0·04, wofür er annimmt, dass die primäre Wirkung der Strahlung damit beendigt ist, dass durch Aufnahme eines Quantums die Molekelbestandteile (wohl hier nur die Molekelhälften) weit auseinander getrieben werden und darauf ein von der Strahlung unabhängiger Vorgang erfolgt, bei dem die getrennten Teile wieder zusammengehen. Im vorliegenden Falle wären die Teile wohl zunächst die Phenyl- und die Carboxylgruppe. Letztere könnte mit einer zweiten Oxalsäure, mit Wasserstoff Ameisensäure und schliesslich mit der Phenylgruppe wieder Benzoesäure geben.

Lösung des Blindversuches kein Reduktionsvermögen zeigte; 25 ccm der letzteren mit ebensoviel 1:5 verdünnter Schwefelsäure und 0·05 ccm $\frac{n}{20}$ Permanganat versetzt, blieben einige Zeit gerötet, während 5 ccm der bestrahlten Lösung mit 10 ccm dieser Schwefelsäure in der Kälte etwa 2 ccm, in der Hitze 5 ccm der gleichen Permanganatlösung benötigten bis die Rötung langsamer zu verschwinden begann.

Die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ wurde beim Radiumversuche zu 0·99754, beim Blindversuche zu 0·99750 gefunden, zeigte also bei ersterem eine geringe, die möglichen Versuchsfehler noch nicht übersteigende Erhöhung. Dagegen war der Brechungsexponent für Natriumlicht in beiden Lösungen unverändert geblieben, denn bei 16·55° wurde übereinstimmend 1·33351 gefunden, während sich für die gleiche Temperatur für Wasser 1·33322 ergab.

Von den auf 25° erwärmten Lösungen verbrauchten bei der Titration mit Phenolphtalein und 0·0683 normaler Barytlauge 24·96 ccm vom Radiumversuch bzw. 49·92 ccm vom Blindversuch 5·26 bzw. 10·35 ccm, entsprechend 0·01439 bzw. 0·01416 Grammäquivalenten im Liter. Es hatte sich also der Titer der bestrahlten Lösung, bei der der Farbenumschlag allerdings wegen der ursprünglichen Gelbfärbung, die sich im Laufe des Titrierens noch vertiefte, nicht sehr scharf war, um etwa 2% erhöht, beim Blindversuch war der Titer innerhalb der Versuchsfehler unverändert geblieben. Dass die Zunahme im ersteren Falle nur zum geringsten Teile durch einen erhöhten Kohlensäuregehalt in der bestrahlten Lösung bedingt sein konnte, ergibt sich daraus, dass 24·96 ccm dieser Lösung, nachdem sie mehrere Minuten gekocht worden waren, noch immer 5·22 ccm Barytlauge verbrauchten, obwohl sich dabei — am Geruche der Dämpfe erkennbar — bereits Spuren von Benzoesäure verflüchtigten, so dass auch 49·92 ccm vom Blindversuche, in gleicher Weise gekocht, nur mehr 10·20 ccm Barytlauge verbrauchten.

Diese letztere austitrierte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz nach Abzug der Korrektur für das Phenolphtalein 0·1324 g, während für Bariumbenzoat sich 0·1322 g berechnen, der Rückstand der nicht vorher gekochten Lösung betrug 0·1341 g (ber. für $(C_7H_5O_2)_2Ba$ 0·1341). Von der bestrahlten Lösung hinterliessen die ohne Aufkochen titrierten 24·96 ccm — gleichfalls nach Abzug der Korrektur für Phenolphtalein — 0·0705 g eines gelbgefärbten Rückstandes, während sich für eine 0·01439 normale Benzoesäurelösung nur 0·0681 g Bariumsalz berechnen. Da der Titer zugenommen hatte, konnte die Lösung nicht mehr aus reiner Benzoe-

säure bestehen, sondern musste Säuren von niedrigerem Äquivalentgewicht enthalten, so dass ein kleineres Gewicht für das Bariumsalz zu erwarten gewesen wäre, da aber das Gegenteil beobachtet wurde, mussten auch noch unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs nichtflüchtige, nichtsaure Substanzen entstanden sein. Darauf deutete auch die gelbe Farbe und das Reduktionsvermögen. Durch zweimaliges Auskochen des Rückstandes mit je 20 ccm trockenem Äther nahm das Gewicht des ersteren nur um 0·0014 g ab, ohne dass die Gelbfärbung sich wesentlich geändert hätte. Aus dem Rückstande des ätherischen Auszuges — etwa 1 mg einer gelben Schmiere — konnte bei der geringfügigen Menge kein einheitlicher Körper isoliert werden. Geruch nach Benzaldehyd war nicht vorhanden.

In der nachstehenden Tab. 22 sind die % Am. ber. I wie in den früheren Tabellen nach der Mischungsregel, die % Am. ber. II in der früher erwähnten genaueren Weise aus den k', bzw. μ'_v ermittelt. Nr. I bezieht sich auf den Radium-, Nr. II auf den Blindversuch.

Tabelle 22.

Nr.	A	μ_v	$k \cdot 10^5$	μ'_v	$k' \cdot 10^5$	% Am ber. I	% Am. ber. II
I	0·01439	31·79	11·38	31·72	11·32	33·9	34·1
	0·00720	42·57	10·52	42·41	10·44	27·4	28·7
	0·00360	56·21	9·57	55·86	9·43	20·4	22·4
II	0·01416	24·13	6·36	24·13	6·32	—	—
	0·00708	34·10	6·48	33·93	6·42	—	—
	0·00354	47·02	6·40	46·70	6·30	—	—

Sowohl die nach der einen als auch die nach der andern Art berechneten Prozentzahlen Ameisensäure zeigen einen stark absteigenden Gang, was beweist, dass die Annahme, es läge nur ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch vor, hier ebensowenig zutrifft wie bei der mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösung des Versuchs der Tab. 19. Ebenso wie in dieser muss auch hier noch eine stärkere Säure, also zweifellos die Oxalsäure, entstanden sein.

Vergleicht man die hier gefundenen Zahlen mit denen der Tab. 21, so findet man, dass die des ersten Versuches der letzteren ihnen noch am nächsten kommen, allerdings kommen nur die für $A = 0·01285$ und 0·00642 erhaltenen Werte in Betracht. Da die Zahlen der Tab. 22 aber noch beträchtlich höher sind, wird man auch auf einen beträchtlich grösseren Prozentgehalt an Ameisensäure und Oxalsäure schliessen müssen, für erstere vielleicht auf 10—12, für letztere auf 5%. Im Gegensatze zu den Erscheinungen bei der Ameisensäure, wo die etwa

gleichlange Einwirkung eines etwa gleichstarken Präparates sich als wesentlich schwächer erwies als zweitägige Bestrahlung mit der Quecksilberlampe, übt letztere bei der Benzoesäure eine beträchtlich geringere Wirkung aus als das Radiumpräparat. Bei der Ameisensäurelösung hätte unter den Versuchsbedingungen eine 6stündige Bestrahlung mit der Quecksilberlampe die gleiche Zersetzung hervorgerufen wie die 1632stündige Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 mg Radiummetall enthaltenden Präparates, bei der Benzoesäurelösung dagegen war, wenn man die % Am. ber. als Mass nimmt, nach 54stündiger Bestrahlung mit der Quecksilberlampe erst etwa ein Sechstel der Wirkung erzielt, wie sie ein 110 mg Radiummetall enthaltendes Präparat in 2302 Stunden hervorbrachte. Haben wir also dort das Verhältnis von etwa 270 : 1, so ist es hier nur etwa 7 oder 8 : 1.

Qualitativ aber kann die schon in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen gemachte Beobachtung auch hier wieder bestätigt werden, dass die beiderlei Strahlen die gleichen oder nahezu die gleichen Wirkungen hervorbringen.

Bei der seinerzeitigen Untersuchung der Produkte, die eine fast zweijährige Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Toluol bei Anwesenheit von Wasser ergibt[1]), konnte in dem erhaltenen Säuregemisch nur Benzoesäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da nun aber aus den jetzigen Versuchen folgt, dass erstere Säure in dieser Strehlung zweifellos etwas Oxalsäure gibt, so muss letztere auch in dem aus Toluol schliesslich entstandenen Säuregemisch enthalten gewesen sein. Dadurch erklärt sich auch der freilich nur geringe, die möglichen Versuchsfehler nicht erreichende, absteigende Gang, den die ähnlich wie hier aus der Leitfähigkeit berechneten Prozentgehalte von Ameisensäure mit sinkender Gesamtkonzentration aufwiesen. Damit wird dort die Analogie mit der Wirkung des Quarzglasultravioletts noch vollständiger. Während aber in letzterem, wie früher ausgeführt wurde, vermutlich auch direkt aus Toluol bei Anwesenheit von Wasser Oxalsäure gebildet werden kann, ist dies in der Radiumstrahlung, wenigstens zum weitaus überwiegenden Teile nur aus untermediär entstandener Benzoesäure möglich.

Wie oben bemerkt, dürften nach 2302stündiger Einwirkung der durchdringenden Strahlen des Präparats Nr. 17 etwa 10—12% der schliesslich vorhandenen Säureäquivalente auf Ameisensäure und etwa 5% auf Oxalsäure entfallen. Nimmt man nun an, dass unabhängig von der Konzentration im Laufe von je 2300 Stunden 10% der je-

[1]) Loc. cit.

weilig vorhandenen Benzoesäuremenge in Ameisensäure und 5% in Oxalsäure übergehen —, so hätte nach der mehr als 16000 stündigen Bestrahlung von Toluol und Wasser mit demselben Präparate, falls aus dem Toluol nur Benzoesäure und zwar mit gleichbleibender Geschwindigkeit entstünde, das schliesslich erhaltene Säuregemisch zu weniger als 60% aus Benzoesäure, nicht ganz 27% aus Ameisensäure und über 13% aus Oxalsäure bestehen müssen. Denn die Zersetzung der Ameisensäure in der Radiumstrahlung erfolgt, wie hier gezeigt worden ist, nur langsam und für eine normale wässrige Oxalsäurelösung habe ich vor einigen Jahren[1]) nach mehr als 1000 stündiger Einwirkung der durchdringenden Strahlen von zusammen etwa doppelt so starken Präparaten als das hier verwendete war nur eine Abnahme des acidimetrischen Titers um 1/4% beobachten können, während der oxydimetrische Titer überhaupt unverändert geblieben war[2]).

Nun ergab das bei der Bestrahlung von Toluol und Wasser erhaltene Säuregemisch für $k \cdot 10^5$, 12·1, 11·6 und 11·3[3]). Diese Zahlen sind also nur wenig höher als die des Versuches der Tab. 22, da aber ihr Gang weit geringer als bei letzteren ist, so muss der Prozentgehalt an Ameisensäure weit grösser, der an Oxalsäure bedeutend kleiner sein als bei dem erwähnten Versuche. Es konnte an ersterer Säure wohl die oben berechnete Menge vorhanden sein, an Oxalsäure aber höchstens ein Fünftel davon oder etwa 2—3%. Es muss also die Bildung dieser Säure aus der Benzoesäure beim Toluolversuche weit langsamer als oben angenommen wurde vor sich gegangen sein und vermutlich auch die Bildung der Ameisensäure. Letzteres dann, wenn man die recht wahrscheinliche Annahme macht, dass ein Teil davon direkt aus dem Toluol entstanden ist.

Ähnlich, wie wir dies im Quarzglasultraviolett gesehen haben, muss somit auch in der Radiumstrahlung die Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure weit rascher als die Konzentration der Benzoesäure ansteigen und in einem allerdings wesentlich geringerem Masse dürfte dies auch für die Bildungsgeschwindigkeit der Ameisensäure gelten.

---

1) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIa, **121**, 1393 (1912); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 22.

2) In verdünnteren Lösungen beträgt allerdings, wie wenigstens Versuche mit 0·01 n. Kaliumtetroxalatlösungen zeigen, die prozentische Abnahme des azidimetr. Titers wesentlich mehr und es lässt sich hier auch eine kleine Abnahme des oxidimetrischen Titers beobachten.

3) Daraus würden sich die % *Am* ber. I zu 38·9, 35·4, 33·3 ergeben; die in der Toluolarbeit angeführten Zahlen 33, 31, 30 sind nach der genauen Formel, aber mit den Werten $k \cdot 10^5 = 6{\cdot}84$ für die Benzoesäure und 21·4 für die Ameisensäure berechnet, müssen daher niedriger sein.

Für die Bildung der Oxalsäure aus der Benzoesäure liegt wohl die Annahme einer bimolekularen Reaktion zwischen je zwei von den hier wirksamen Radiumstrahlen entsprechend beeinflussten Molekeln der letzteren Säure am nächsten. Da aber die Zahl dieser Molekeln bei genügender Menge und Reichweite der wirksamen Strahlen der Benzoesäurekonzentration proportional sein muss, so folgt die Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeiten der ersteren Säure mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration. Nimmt man dies auch, was ja wohl möglich wäre, für die Bildungsgeschwindigkeit der Ameisensäure an und berechnet man auf Grund dieser Annahmen und der Zusammensetzung der bestrahlten Lösung des Versuches der Tab. 22 die im Wasser-Toluolversuche zu erwartenden relativen Mengen der drei Säuren, so erhält man gegen 74% Benzoesäure, 18% Ameisensäure und 9% Oxalsäure. Diese Zahlen sind für die beiden ersteren Säuren, wenn man annimmt, dass ausserdem noch etwa die Hälfte obiger Ameisensäuremenge direkt aus dem Toluol entsteht[1]), wohl möglich, dagegen für die Oxalsäure mindestens um das Dreifache zu hoch.

Man würde also ein noch rascheres Ansteigen der Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure als mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration annehmen müssen oder eine besondere Begünstigung des Entstehens der Oxalsäure bei der Bestrahlung der ursprünglich reinen Benzoesäurelösung gegenüber den Verhältnissen beim Wasser-Toluolversuche, bei dem, wegen des Vorhandenseins von zwei flüssigen Phasen die Bestrahlung der wässrigen Schicht und daher auch die der in sie gelangenden Benzoesäuremolekeln eine etwas andere war als im ersteren Falle. Vielleicht kommen auch beide Umstände zusammen in Betracht.

Da sowohl Ameisensäure als auch Oxalsäure aus der bestrahlten Benzoesäure entstehen, müssen für letztere verschiedene Reaktionsmöglichkeiten vorhanden sein.

Man könnte etwa annehmen, dass die eine Säure durch den Zusammenstoss zweier durch die Bestrahlung entsprechend veränderter Benzoesäureanionen, die andere durch den zweier im geeigneten Sinne beeinflusster undissoziierter Benzoesäuremolekeln entstünde. Sollte diese, freilich wenig wahrscheinliche Annahme zutreffen, dann müsste der erstere Zusammenstoss zur Ameisensäurebildung, der letztere dagegen zur Bildung der Oxalsäure führen, da die Bildungsgeschwindigkeit dieser Säure jedenfalls rascher mit der Konzentration der Benzoesäure zunimmt als die Geschwindigkeit der Ameisensäurebildung.

[1]) Sind dies 10% der entstehenden Benzoesäure, so erhält man die Prozentzahlen 66, 26 und 8.

Allerdings nimmt bei der Schwäche der Benzoesäure die Konzentration ihres nichtdissoziierten Anteils, wie man z. B. aus Tab. 20 entnehmen kann, nur sehr wenig rascher als die Gesamtkonzentration zu, denn sie steigt, wenn letztere von 0·00353 auf 0·01412 Mole im Liter gebracht, also vervierfacht wird, nur von 0·00308 auf 0·01319, demnach auf das 4·28fache. Sehr viel langsamer aber nimmt die Konzentration der Benzoesäureanionen dabei zu, denn sie vergrössert sich nur von 0·00045 auf 0·00093 Grammionen im Liter, somit auf das 2·06fache.

Die Bildungsgeschwindigkeit einer durch Reaktion zwischen zwei Benzoesäureanionen entstehenden Verbindung könnte daher in diesem Konzentrationsgebiete nur sehr wenig rascher als die Gesamtkonzentration der Benzoesäure zunehmen.

Ferner könnte man noch an die Möglichkeit denken, dass unter dem Einflusse der Strahlung die Oxalsäure durch eine Reaktion zwischen Benzoesäure und Ameisensäure entsteht. Indessen kann diese Reaktion entweder überhaupt nicht oder nur in ganz verschwindendem Betrage stattfinden, sonst hätte beim Wasser-Toluolversuche viel mehr Oxalsäure schliesslich vorhanden sein müssen als bei dem Versuche der Tab. 21, während doch gerade das Gegenteil beobachtet wurde. Denn nehmen wir als die wahrscheinlichste Zusammensetzung des beim Wasser-Toluolversuche nach fast zweijähriger Bestrahlung schliesslich erhaltenen 0·012 normalen Säuregemisches 70% Benzoesäure, 28% Ameisensäure und 2% Oxalsäure an, so waren im Mittel 0·0042 Mole Benzoesäure und 0·0017 Mole Ameisensäure der Einwirkung des Präparats Nr. 17 durch eine siebenmal so lange Zeit ausgesetzt als beim Versuche der Tab. 21 im Mittel 0·013 Mole Benzoesäure und 0·0007 Mole Ameisensäure. Ist nun die Reaktion in bezug auf jede dieser beiden Säuren von der ersten Ordnung, so musste nach dieser rohen Mittelwertrechnung im ersten Falle etwa sechsmal mehr Oxalsäure entstanden sein als im zweiten.

Am befriedigendsten werden wohl die Erscheinungen erklärt, wenn man in Analogie mit der früher[1]) erwähnten **Warburg**schen Annahme sich vorstellt, dass die Radiumstrahlen und die des ultravioletten Lichts die Moleküle in ihre Bestandteile auseinandertreiben, also die Benzoesäuremoleküle zunächst in die Carboxyl- und die

[1]) Vgl. S. 19, Anm. 1; vgl. ferner Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIa, **123**, 596 (1914) (Mitteil. 57), wo die Ansicht ausgesprochen wurde, es könnte bei der unter der Einwirkung der Radiumstrahlen erfolgenden Zertrümmerung des Äthylesters der Essigsäure neben letzterer auch Ameisensäure entstehen; vgl. ferner Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIa, **122**, 893 (1913), (Mitteil. 41) über Wasser- und Säurebildung aus Äthylalkohol.

Phenylgruppe und bisweilen auch — wie die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure und die sonst nicht zu erklärende kleine Titerzunahme[1]) bei der Einwirkung der Radiumstrahlen auf Benzoesäure zeigen — in noch kleinere Atomgruppen, bzw. in die Atome selbst. Da nun zur Entstehung einer Oxalsäuremolekel zwei Carboxylgruppen, also auch zwei Benzoesäuremolekeln notwendig sind, muss unter den früheren Voraussetzungen auch bei dieser Vorstellung die Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure wie bei einer bimolekularen Reaktion mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration anwachsen. Auch bei einer Strahlung, die schon bei geringer Konzentration vollständig absorbiert wird, wo also bei konstant bleibender Strahlung auch die Zahl der auseinander getriebenen Moleküle konstant bleibt, muss sich doch ein Einfluss der Konzentration auf die Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure bemerkbar machen, denn wenn erstere kleiner ist, werden die auseinandergetriebenen Molekeln weiter voneinander abstehen und die Wahrscheinlichkeit, dass sie wieder zur ursprünglichen Benzoesäuremolekel, bzw. zu einer aus den Atomen einer einzigen Benzoesäuremolekel aufbaubaren Verbindung zusammentreten, noch bevor sie mit der Carboxylgruppe einer zweiten auseinandergetriebenen Benzoesäuremolekel zusammentreffen und Oxalsäure bilden können, wird grösser sein, als wenn bei gleicher Gesamtzahl der auseinandergetriebenen Molekeln diese, wie es bei grösserer Konzentration der Fall sein muss, dichter nebeneinander sich befinden[2]).

Für die Ameisensäurebildung, die schon aus den Bestandteilen einer einzigen Benzoesäuremolekel erfolgen kann, würde sich bei einer solchen Strahlung keine, bzw. eine geringere Abhängigkeit von der Konzentration ergeben, da nebst Bestandteilen der ursprünglich gemeinsamen Molekel doch auch noch solche verschiedener Molekeln zu Ameisensäuremolekeln zusammentreten können. Der Wasserstoff wird auch im letzteren Fall hauptsächlich von Benzoesäure — weniger von Wassermolekeln herrühren, wie man aus der nur überaus geringfügigen Wasserzersetzung und Wasserstoffsuperoxydbildung in der durchdringenden Radiumstrahlung schliessen muss[3]).

---

[1]) Sie muss durch eine Säurebildung aus Luftsauerstoff und den Bruchstücken des Benzolkerns bedingt sein.

[2]) Dadurch erklärt sich, selbst wenn man nicht unvollständige Absorption annehmen will, dass auch im Ultraviolett die Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure viel rascher als die Benzoesäurekonzentration steigt und das in letzter Linie aus der Leitfähigkeitsvermehrung abgeleitete „Güteverhältnis“ mit steigender Konzentration sich auch rasch verbessert.

[3]) Gänzlich zu vernachlässigen ist aber, wie wir schon gesehen haben, die Mitwirkung des Wassers ebensowenig wie bei der Säurebildung aus Toluol.

Bei der Bestrahlung von wässrigen Lösungen der Ameisensäure wird bloss eine Zersetzung der letzteren, keine Oxalsäurebildung beobachtet. Da es zu dieser Zersetzung keines Zusammenstosses mit einer zweiten Molekel bedarf, so würde sich bei einer Strahlung, deren wirksamer Anteil vollkommen absorbiert wird, Unabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration ergeben.

Allerdings sollten nach obigen Vorstellungen auch Carboxylgruppen entstehen, die bei ihrem Zusammenstoss Oxalsäure geben müssten. Man könnte freilich auch die Annahme machen, dass die Zersprengung der Ameisensäuremolekel bei deren geringer Grösse gleich vollständig erfolgt, so dass überhaupt keine Carboxylgruppen beisammen bleiben. Indessen ist dies wenig wahrscheinlich. Andererseits geht aber aus dem Benzoesäure- und dem Wasser-Toluolversuche hervor, dass anscheinend der Zusammenstoss einer Carboxylgruppe mit einem Wasserstoffatom mindestens ebenso leicht, wenn nicht noch leichter zur Ameisensäurebildung führt, wie der Zusammenstoss zweier Carboxylgruppen zur Oxalsäurebildung[1]). Da nun bei der Bestrahlung der Ameisensäurelösung, die Carboxylgruppen, soweit sie überhaupt beisammen bleiben, schon ein aus der eigenen Molekel stammendes, also meist wohl näheres Wasserstoffatom finden, mit dem sie wieder zu Ameisensäuremolekeln zusammentreten können[2]), von fremden Molekeln herrührend aber mindestens ebensoviele Wasserstoffatome wie Carboxylgruppen — wahrscheinlich aber wegen der weitergehenden Zertrümmerung der Carboxylgruppen und der Spaltung von Wasser-

---

[1]) Bei obiger Vorstellung von der Wirkung der Radiumstrahlen ergibt sich auch eine Erklärung, weshalb im Toluolversuche die Oxalsäurebildung gegenüber der im Benzoesäureversuche erfolgenden so sehr zurücktritt. Denn im ersten Falle waren zweifellos in der wässrigen Schicht sehr viel mehr Wasserstoffatome — herrührend von in der Radiumstrahlung auseinandergetriebenen wasserlöslichen Zersetzungsprodukten des Toluols — vorhanden, als im zweiten Falle. Es wird also die relative Wahrscheinlichkeit, dass eine Carboxylgruppe mit einer zweiten unter Oxalsäurebildung zusammentrifft zu der, dass sie mit einem Wasserstoffatom unter Ameisensäurebildung zusammenstösst, beim ersten Versuch viel kleiner gewesen sein als beim zweiten und somit eine viel geringere Oxalsäuremenge entstanden sein, als nach der Konzentration der Benzoesäure zu erwarten gewesen wäre.

[2]) Die Annahme, dass der grösste Teil der auseinandergetriebenen Ameisensäuremolekeln wieder zu solchen zusammentritt, würde allerdings zur Folge haben, dass im Quarzglasultraviolett das „Güteverhältnis" weit kleiner als eins sein müsste. Ist es aber, wie früher versuchsweise angenommen, etwa gleich eins, dann bliebe nur die oben angedeutete Möglichkeit, dass die Zersprengung der Ameisensäuremoleküle immer gleich in solche Bruchstücke erfolgt, die nicht wieder zu Ameisensäuremolekeln zusammentreten können.

molekeln wesentlich mehr — ist es nicht zu verwundern, dass die Oxalsäurebildung hier völlig zurücktritt, ebenso wie die aus Carboxylgruppen der Ameisensäure und solchen der Benzoesäure, was früher schon rein empirisch nachgewiesen wurde.

Um dem etwaigen Bedenken zu begegnen, es könnten die aus den Leitfähigkeitsmessungen bei den langdauernden Radiumversuchen gezogenen Schlüsse nicht ganz einwandfrei sein, weil aus dem Glase der Eprouvette, in die das Präparat eingeschmolzen war und die sich in der Lösung befand, sowie aus den Jenenser Kolben selbst Spuren von Alkali in Lösung gehen mussten, wurden 100 ccm gewöhnliches destilliertes Wasser in einem dieser wiederholt verwendeten Kolben zusammen mit dem eingeschmolzenen Präparat „Kopf“ durch 2300 Stunden verwahrt und sodann die spezifische Leitfähigkeit dieses Wassers bei 25° bestimmt. Sie betrug $2{\cdot}56 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm gegenüber $2{\cdot}42 \cdot 10^{-6}$ zu Versuchsbeginn. Die Alkaliaufnahme aus dem Glase spielt also bei den Versuchen keine Rolle, wie dies ja auch schon, allerdings nicht ganz so scharf, die Glührückstandsbestimmung bei der mit dem gleichen Präparate in einem ähnlichen Kolben ungefähr gleich lang aufbewahrten wässrigen Fumar-Maleinsäurelösung gezeigt hatte.

Zusammenfassung.

Es werden Gemische von Fumar- und Maleinsäure, die an letzterer ursprünglich 24, 40, 48 und 64% enthielten, in etwa $^1/_{50}$ molaren wässrigen Lösungen durch 2—3000 Stunden bei 6°—14° den von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen von 80—110 mg Radiummetall enthaltenden Präparaten ausgesetzt. Unter der Voraussetzung, dass die sich ergebenden Titerabnahmen von 5—7% nur durch Entstehen von Akrylsäure aus obigen zweibasischen Säuren bedingt sind, nimmt, wie sich dann aus den angestellten Leitfähigkeitsmessungen berechnen lässt, ausser bei einer einzigen Messung, bei der sich eine kleine Abnahme ergäbe, der Maleinsäuregehalt überall zu. Es kann also, wenn obige Vorraussetzung wenigstens annähernd zutrifft, die Lage des Gleichgewichtes in der Radiumstrahlung von der im Lichte einer Quecksilberlampe — 72% Maleinsäure bei 45—50% — nicht sehr verschieden sein.

Weder durch 1632stündige Einwirkung der obigen Strahlen eines 80 mg Radiummetall enthaltenden Präparats, noch durch 48stündiges Bestrahlen mit einer Quarzquecksilberlampe werden bei einer molaren, wässrigen Harnstofflösung das spezifische Gewicht, der Brechungs-

exponent oder die Umwandlungsgeschwindigkeit in cyansaures Ammon in einer die möglichen Versuchsfehler übersteigenden Weise geändert. Zwischen 25° und 37° ergibt sich eine Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung von 10°, was mit den von Fawsitt bei 90—99° gemachten Beobachtungen stimmt.

In wässrigen Lösungen von Ameisensäure bedingt weder die 1632stündige Bestrahlung mit den 1 mm Glas durchdringenden Strahlen eines Präparates von 110 mg Radiummetallgehalt noch mehr als 200-stündige Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe eine Veränderung der Dissoziationskonstante und somit Oxalsäurebildung. Beiderlei Strahlen bedingen eine Titerabnahme, deren Geschwindigkeit im Quarzglasultraviolett unter den Versuchsbedingungen langsamer als die Ameisensäurekonzentration zunimmt. Nur Strahlen mit kleineren Wellenlängen als 0·34 μ sind wirksam.

In wässrigen Benzoesäurelösungen verursachen sowohl die obigen Strahlen des zuletzt genannten Präparats in 2302 Stunden als auch 48stündige Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe Gelbfärbung und das Entstehen von reduzierenden Substanzen und von Ameisensäure und Oxalsäure, wobei die Bildungsgeschwindigkeit dieser beiden Säuren etwa mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration wächst. Auch hier sind nur Strahlen von kleineren Wellenlängen als 0·34 μ wirksam.

Die Zeiten, in denen unter den Versuchsbedingungen einerseits von den durchdringenden Radiumstrahlen andrerseits vom Quarzglasultraviolett ungefähr gleiche Wirkungen hervorgebracht werden, verhalten sich bei der Ameisensäure wie 270 : 1, bei der Benzoesäure wie etwa 7 : 1.

Es werden verschiedene Reaktionsmöglichkeiten erörtert und zum Vergleiche die Ergebnisse der früher untersuchten Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Wasser-Toluol herangezogen. Auch dort muss eine, wenn auch kleine Oxalsäuremenge entstanden sein.

Durch Leitfähigkeitsmessungen von Wasser, das durch 2300 Stunden der Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 80 mg Radiummetall enthaltenden Präparats ausgesetzt war, wird gezeigt, dass die Alkaliaufnahme aus dem Glase unter den Versuchsbedingungen keine Rolle spielt.

Eine Methode zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidtschen Zahl.

Von

Dr. A. v. Szent-Györgyi.

(Aus dem Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten zu Hamburg; Direktor: Obermedizinalrat Prof. Dr. Nocht.)

(Eingegangen am 12. 5. 20.)

Wird eine durch Dialyse praktisch salzfrei gemachte Lösung von Serumalbumin im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, so verwandelt sie sich in eine dickmilchige weisse Flüssigkeit. Diese lässt sich unter dem Ultramikroskop (Zeiss-Paraboloidkondensor, Objekt D) in kleinste, hellglänzende Körnchen vollkommen auflösen. Diese Körnchen bestehen scheinbar aus zwei Phasen: aus dem ungelösten, ausgefallenen Eiweiss, und einer anhaftenden Spur von gelösten und dissoziierten Eiweismolekülen. Diese verleihen dem Eiweisskörnchen eine schwache, aber wohl ausgeprägte negative elektrische Ladung, während dessen der ungelöste Anteil dem Körnchen eine hochgradige Adsorptionsfähigkeit zu verleihen scheint.

Gegen Elektrolytkationen ist dieses Eiweiss ausserordentlich empfindlich, und wird schon durch sehr geringe Konzentrationen mehrwertiger Katione umgeladen.

Die ausserordentlich hohen Verdünnungen, in denen noch das $AlCl_3$ umladet (10^{-15}) brachten den Gedanken nahe, dass ein Ion dieses Salzes ausreichen muss, um ein Eiweiskörnchen umzuladen.

Dieser Umstand verdient aus dem Grunde eine grössere Beachtung, weil er die Grundlage einer Methode der experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidtschen Zahl, und somit der sich auf diese gründenden Berechnungen abgeben könnte.

Sollte ein $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ tatsächlich ausreichen, um ein Eiweisskörnchen umzuladen, so brauchten wir bloss die umladende Grenzkonzentration und die Zahl der Eiweisskörnchen zu bestimmen, um zur Zahl der Ione bzw. Molekülen unserer Lösung zu gelangen.

Um somit also die Zahl der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ Ione unserer Lösung berechnen zu können, müssen im wesentlichen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ müssen bei den umladenden Grenzkonzentrationen praktisch quantitativ adsorbiert werden.

2. Die Umladung eines Eiweissteilchens muss bei dieser Konzentration bloss durch ein $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, und nicht durch mehrere dieser Ione erfolgen.

Es ist unschwer, sich von der Erfüllung dieser Bedingungen zu überzeugen:

1. Wäre die Adsorption keine praktisch quantitative, so würde dies bedeuten, dass die Umladung des Eiweisses von der Konzentration, und nicht von der absoluten Menge der gegenwärtigen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ abhängt. Der Versuch zeigt, dass dem nicht so ist, und z. B. die Umladung einer gewissen Eiweissmenge praktisch durch dieselbe Menge von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ erfolgt, gleichgültig, ob wir sie dem Eiweiss z. B. in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-15}$ oder $2 \cdot 10^{-16}$ zusetzen.

2. Auch die zweite Möglichkeit, dass namentlich mehrere $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ nur imstande sind, ein Eiweisskörnchen umzuladen, kann experimentell ausgeschlossen werden. Beispielsweise sei folgender Versuch mitgeteilt:

Es wurden zwei parallele Reihen mit je 1 ccm folgender $AlCl_3$ Verdünnungen hergestellt: $8 \cdot 10^{-15}$, $4 \cdot 10^{-15}$, $2 \cdot 10^{-15}$, $1 \cdot 10^{-15}$. Nun wurden den Röhrchen der ersten Reihe je 0·05, den Röhrchen der zweiten Reihe je 0·1 ccm Albumin zugesetzt und nach 15 Minuten die Ladung der Eiweissteilchen aus ihrer kataphoretischen Wanderungsrichtung im Ultramikroskop festgestellt.

Röhrchennummer	1	2	3	4
0·05 Alb	+	$^3/_4$ + $^1/_4$ —	—	—
0·1 Alb	+	$^1/_4$ + $^3/_4$ —	—	—

In der Röhre 2 der ersten Reihe hat das Al eben ausgereicht, um etwa $^3/_4$ Teil der Eiweissteilchen umzuladen, $^1/_4$ blieb unumgeladen. Wäre zur Umladung eines Eiweisskörnchens mehr als ein $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ nötig, so hätten wir in derselben Röhre der zweiten Reihe gar keine

Umladung erhalten. In diesem Falle müssten wir auch erwarten, dass bei Erhöhung der Konzentration der *Al*··· um das doppelte die Ladung von einem Röhrchen zum anderen ohne jeden Übergang umschlägt und in dem einen Röhrchen noch alles anodisch, in dem andern alles kathodisch wandert[1]).

Wären viele *Al*··· zur Umladung nötig, so würden aller Wahrscheinlichkeit nach eine gewisse Zahl von *Al*··· nötig sein, um die natürliche negative Ladung aufzuheben, und eine weitere Anzahl, um das ungeladene Teilchen positiv zu laden. In diesem Falle mussten wir erwarten, dass bei feiner abgestuften Verdünnungsreihen auch isoelektrische Zonen, d. h. Konzentrationen vorkommen, bei denen das Eiweiss keine Ladung und somit keine Wanderung zeigt. Wie man es aber in den Versuchen sieht, erfolgt der Umschlag immer sprungartig und reicht das *Al* nicht aus, um alles umzuladen, so beobachtet man keine isoelektrischen Körnchen, sondern sieht einen Teil seiner Suspension anodisch, den andern katodisch wandern.

Hat man sich somit bei seinem Präparate von der Erfüllung der oben angeführten Bedingungen überzeugt, so muss nun bloss die umladende Grenzverdünnung und die Zahl der zugefügten Eiweisskörnchen festgestellt werden[2]), um zur Zahl der gegenwärtigen *Al*··· zu gelangen. Am genauesten scheint uns die Bestimmung dann, wenn man zur

---

[1]) Die umgeladenen katodischen Körnchen können nicht neben den anodischen längere Zeit bestehen, da sich + und — geladene Teilchen zusammenballen. So fanden wir z. B. nach weiteren 30 Minuten im Röhrchen 2 der Serie I und II einen grossen Teil der Suspension ausgeflockt. Der Rest wanderte in der I. Serie katodisch, in der II. Serie anodisch.

[2]) Sollte sich eventuell bei sehr groben Suspensionen zeigen, dass zur Umladung eines Teilchens mehrere *Al* nötig sind, so kann man die Feinheit seiner Körnchen beliebig variieren. Verdünntere Albuminlösungen und rasches Aufkochen (Eintauchen in siedendes Wasser) geben einen höheren, konzentriertere Lösung, mit langsamen Aufkochen einen geringeren Dispersitätsgrad.

Ausserdem scheint uns noch ein anderer Weg zur Sensibilisierung möglich, wenn sich ergeben sollte, dass mehrere *Al*··· zur Umladung eines Eiweisskörnchens nötig seien. Man versetzt seine Flüssigkeit bei Anwendung sehr verdünnter Regulatoren mit derjenigen Wasserstoffionenkonzentration, die an und für sich eben noch nicht zur Umladung des Eiweisses ausreicht.

Die Zählung der Eiweisskörnchen wurde in Mangel anderer Apparate derart ausgeführt, dass die verdünnte Suspension mit Blutkörperchen versetzt, das relative Verhältnis der Blutkörperchen und Eiweissteilchen bestimmt und dann die Zahl der Blutkörperchen in der Thoma-Zeissschen Kammer festgestellt wurde. Ausserdem wurde das Eiweiss mit einer Aufschwemmung einer 4 Stunden alten Bakterienkultur versetzt (Typhus murium), das Verhältnis festgestellt und die Bakterienzahl durch Plattengiessen ermittelt.

Grundlage seiner Berechnungen jene Verdünnungen heranzieht, bei denen eben die halbe Zahl der Eiweisskörnchen umgeladen wird und somit nach längerem Stehen die ganze Suspension ausflockt.

Wir haben auch selber derartige Versuche angestellt und die erhaltenen Werte auf 1 Grammol. umgerechnet und dabei etwas höhere Werte als die Loschmidtsche Zahl erhalten. Da aber unsere Versuche nicht mit derjenigen Genauigkeit ausgeführt werden konnten, die die Bedeutung dieser Frage verdient, wollen wir weder unsere Berechnungen, noch den numerischen Wert unserer Versuchsresultate mitteilen. In der Hoffnung, dass die Methode von anderer Seite nachgeprüft und verwendet wird, wollen wir uns mit der Mitteilung der Prinzipien begnügen, durch die eine experimentelle Feststellung der Zahl der Moleküle erfolgen kann. Vielleicht werden sich unter den anorganischen Kolloiden auch geeignetere, beständige und besser charakterisierbare Suspensionen für den beschriebenen Versuch finden[1]).

---

[1]) Aus diesen Versuchen kann man auch selbständig die Molekulartheorie, die Aufteilung der Materie in Moleküle bzw. Ionen ableiten.

In bezug auf die Einzelheiten der Methodik verweisen wir auf die ausführliche Mitteilung der Untersuchungen, anlässlich derer diese beschriebenen Beobachtungen erhoben wurden (Biochem. Zeitschr.).

Bücherschau.

Anleitung zur qualitativen Analyse von Ernst Schmidt. 8. Aufl. IV + 104 Seiten. Berlin, Julius Springer, 1919.

Der Gang der qualitativen Analyse für Chemiker und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. Ferdinand Henrich, Professor an der Universität Erlangen. Mit 4 Textfiguren. 42 Seiten. Berlin, Julius Springer, 1919.

Zwei Bücher, die demselben Ziele auf ziemlich verschiedene Weise zustreben. Das Schmidtsche Buch entspricht einem Typus, der in verschiedenen Ausführungen seit mehreren Jahrzehnten im Hochschulunterricht in Anwendung ist. (Das bekannteste ist das von Medicus.) Bei der Bedeutung, die Ernst Schmidt sich als Lehrer und Forscher auf seinem Gebiet in einem arbeitsreichen Leben erworben hat, liegt es auf der Hand, dass dieses Werkchen eine in jeder Hinsicht gediegene Ausführung der Aufgabe ist, die der Verf. in der 1. Aufl. so charakterisiert hat, dass damit eine „übersichtliche systematische Zusammenstellung derjenigen, meist zum Allgemeingut gewordenen Untersuchungsmethoden“ geboten werden soll, „welche beim langjährigen Unterricht in der qualitativen Analyse auch in der Hand des Anfängers als zuverlässig erkannt wurden“. In den späteren Auflagen ist das Programm durch Aufnahme einiger seltener Elemente und durch Berücksichtigung der Anschauungen der Ionentheorie erweitert worden. Der Inhalt ist folgendermassen gegliedert. Auf eine 8 Seiten umfassende, die allgemeinen Grundlagen behandelnde Einleitung folgt ein grosser Abschnitt (50 Seiten) über die Reaktionen der bekannten Basen und Säuren, 30 Seiten und 6 zweiseitige Tabellen sind der eigentlichen Analyse (einschliesslich Vorprüfung) gewidmet und in einem Anhang 15 Seiten den Reaktionen der wichtigsten seltenen Elemente und einiger organischer Säuren und der Auffindung dieser Bestandteile nach dem vorher behandelten Analysengange.

Bei der Schrift von Henrich, deren Gebrauch im Anschluss an Bücher wie Volhards „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ und Riesenfelds „Anorganisch-chemisches Praktikum“ gedacht ist, wird die Kenntnis der Reaktionen der Kationen vorausgesetzt, während bei den bekannteren Säuren die wichtigsten Reaktionen behandelt werden. Der Verf. gibt zunächst einen nahezu 8 Seiten umfassenden Überblick über die wichtigsten Vorproben. Dem „nassen Wege“ sind 16 Seiten gewidmet. Darauf folgen die Reaktionen der Säuren (11 Seiten), und in einem Anhang (7 Seiten) werden die Kapitel: Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Hydrolyse und Oxydation und Reduktion behandelt. Diese Schrift zeichnet sich durch Übersichtlichkeit der Anordnung und durch Kürze und Klarheit der Darlegungen aus. Und man kann auf Schritt und Tritt wahrnehmen, dass der Verf. aus eigner Erfahrung spricht. Diese Umstände werden gewiss dazu beitragen, dass der Student, der sich des Buches bedient, „in der Zeit des Mangels an Unterrichtsassistenten mit weniger Hilfe auskommt“. Es fragt sich aber doch, ob eine so kurze Behandlung der qualitativen Analyse wirklich geeignet ist, dem studierenden Chemiker die Kenntnisse und Erfahrungen zu vermitteln, deren er für seine spätere Tätigkeit in Praxis oder Wissenschaft unbedingt bedarf. Es ist gewiss berechtigt, ja es ist eine dringende Notwendigkeit, bei der Kostspieligkeit des

Studiums nach einer Abkürzung der propädeutischen Ausbildung des Chemikers zu streben und in Verbindung damit die Frage aufzuwerfen, wie der Massenlaboratoriumsunterricht ohne Beeinträchtigung der Güte zu bewältigen ist; denn das ist das eigentliche Problem — der Assistentenmangel bildet nur einen Teil —, vor das die daran Beteiligten gestellt sind. Es ist ein Verdienst des Verf., dass er den Versuch gemacht hat, die vorliegenden Schwierigkeiten beheben zu helfen. Ob der beschrittene Weg der richtige ist, könnte und sollte durch eine Aussprache der Unterrichtgeber auf einer Chemikertagung unter Hinzuziehung von Praktikern geklärt werden. — Ein anderer Gesichtspunkt, der ebenfalls in der Gegenwart stark an Bedeutung gewonnen hat, nämlich die Notwendigkeit der Vermeidung unnötig grosser Mengen Reagenzien ist seltsamerweise nicht in der gebührenden Weise in den Vordergrund gestellt worden. Als Beispiel möchte ich die Anweisung anführen, wonach die Trennung der Sulfide der II. Gruppe mit 100 ccm Ammoniumpolysulfid durchgeführt werden soll. Wenn alle Analysen nach dieser Weisung ausgeführt würden, würde im Laufe eines Jahres eine recht erhebliche Menge Schwefel ganz unnötigerweise in den Rinnstein gelangen, ganz abgesehen davon, dass auch entsprechend grosse Mengen Säure nötig sind, um die sauren Sulfide wieder abzuscheiden. *W. Böttger.*

Grosse Männer, Studien zur Biologie des Genies, herausgegeben von Wilhelm Ostwald. Vierter Band: Victor Meyer, Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848—1897, von Richard Meyer. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1917.

Dieses Werk ist aus einem Nachruf hervorgegangen, den ich auf Wunsch des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft verfasst habe, und der in den Berichten der Gesellschaft **41**, 4505 [1908] erschienen ist. Als Bruder des so früh Geschiedenen war mir damit eine besonders schwierige Aufgabe gestellt, und ich trug anfangs Bedenken, sie auf mich zu nehmen. Schliesslich glaubte ich mich der verantwortungsvollen und zugleich mir teuren Pflicht nicht entziehen zu dürfen.

Schon dieser Nachruf enthielt zahlreiche Stellen aus Briefen meines Bruders: ich wollte ihn, soweit es irgend anging, mit seinen eigenen Worten sprechen lassen; in Rücksicht auf den Ort des Erscheinens musste ich mir aber grosse Zurückhaltung auferlegen. Die ausführlichere Biographie verdankt ihre Entstehung einer Anregung Wilhelm Ostwalds; in ihr konnten noch zahlreiche Briefstellen Aufnahme finden, welche für die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft weniger geeignet erschienen, teilweise mir auch erst nach Abfassung des Nachrufes zugänglich geworden waren.

Mein Bruder gehörte zu den glücklichen Naturen, denen eine gütige Fee die Gabe in die Wiege gelegt hat, alle Menschen durch ihre natürliche Liebenswürdigkeit und die Herzlichkeit ihres Wesens zu gewinnen; so war er stets der Liebling, und daher auch der Verzug seiner Umgebung. Aber sein Leben wurde durch ein Nervenleiden getrübt, das schon in der Jugend seinen Ursprung nahm, und das sich in späteren Jahren zu heftigen Neuralgien steigerte. Als diese ihm schliesslich unerträglich wurden, und dazu wohl noch das Grauen vor geistiger Umnachtung kam, da warf der auf der Höhe seines Ruhmes Stehende, kurz vor dem Abschluss des fünften Jahrzehnts, ein Leben fort, von dem die Wissenschaft und Alle, die ihn liebten, noch reiche Früchte erhofften.

Victor Meyer war der Sohn eines wohlhabenden Fabrikbesitzers in Berlin. Während der Schulzeit schwärmte er für die Schönheit unserer klassischen Dramen und nährte den leidenschaftlichen Wunsch sich der Bühne zu widmen. Erst nach Ablegung

des Abiturientenexamens kam hierin ein Umschwung: er besuchte mich als Mulus in Heidelberg, und hier, wo wenige Jahre vorher in der Spektralanalyse dem geistigen Auge der Menschheit ein neues Licht aufgegangen war, kam es über ihn wie eine Offenbarung: Bunsen wurde sein Vorbild, und er ist es geblieben bis zum letzten Atemzuge. Nach einem ersten Studiensemester in Berlin kam er dann nach Heidelberg, wo er das Studium der Chemie in unglaublich kurzer Zeit bewältigte: schon nach fünf Semestern, vor Vollendung des 19. Lebensjahres bestand er den Dr. phil. summa cum laude. Er war darauf ein Jahr lang Bunsens Assistent und ging dann nach Berlin, um an der Gewerbeakademie unter Baeyer organisch zu arbeiten. Die drei Jahre, die er hier verbrachte, waren bestimmend für seine Zukunft. — 1871 kam er als ausserordentlicher Professor und Assistent Fehlings an das Polytechnikum nach Stuttgart, aber schon nach einem Jahre wurde er als ordentlicher Professor der Chemie an das eidgenössische Polytechnikum nach Zürich berufen. Hier verlebte er zwölf glückliche Jahre, und er hat auch später der Schweiz als seiner zweiten Heimat treue Anhänglichkeit bewahrt. — Im Jahre 1885 folgte er einem Rufe auf den Lehrstuhl Wöhlers nach Göttingen, und 1889 als Nachfolger Bunsens nach Heidelberg. Das Leben an dieser altberühmten Hochschule mit ihren herrlichen Umgebungen beglückte ihn über die Massen; aber die Krankheit, die in ihm war, nahm ihren langsamen aber unerbittlichen Verlauf und führte schliesslich das tragische Ende herbei.

Bekanntlich hat Wilhelm Ostwald die hervorragenden Forscher in zwei Haupttypen gruppiert, die er als Klassiker und Romantiker unterscheidet. Der Klassiker verfolgt seine tiefgründigen Probleme in stiller Arbeit; seiner Natur nach ist er wenig mitteilsam und daher im allgemeinen nicht sehr zum Unterrichte geneigt. Dagegen sprudelt der Romantiker von Ideen und Arbeitsplänen, zu deren Durchführung er einen grossen Schülerkreis um sich versammelt; der romantische Forscher ist der geborene Lehrer. In diesem Sinne muss Victor Meyer zweifellos dem romantischen Typus zugezählt werden. Sein lebhaftes und liebenswürdiges Naturell wirkte begeisternd auf seine Schüler im Hörsaal wie im Laboratorium. Die Zahl derer, die er in die Wissenschaft eingeführt und zu selbständigen Forschern herangebildet hat, ist ausserordentlich gross. Die meisten von ihnen haben ihren Lebensberuf in der Technik gefunden und an ihrem Teil zu der wunderbaren Entwicklung beigetragen, welche die chemische Industrie unseres Vaterlandes in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts genommen hat. Aber auch ausgezeichnete Forscher und Lehrer sind aus seiner Schule hervorgegangen. Sie wirken längst in angesehenen akademischen Stellungen, und ihre Zahl wäre sicherlich erheblich grösser, wenn ihm selbst ein längeres Leben beschieden gewesen wäre.

Eine Eigenart von Victor Meyers wissenschaftlicher Persönlichkeit war seine grosse Vielseitigkeit. Wie ihm im Leben nichts Menschliches fern lag, wie ihn stets neben der Chemie literarische und künstlerische Interessen fesselten, so umfasste seine Forschung ast alle Zweige der chemischen Wissenschaft. Er war zunächst Organiker und ist es is zuletzt geblieben. Die organischen Studien führten ihn aber zur Ausarbeitung seiner Methoden der Dampfdichtebestimmung; diese wurden ihm der Ausgangspunkt für Untersuchungen über das Verhalten der Gase und Dämpfe bei den höchsten damals erreichbaren Temperaturen, an welche sich dann noch weitere anorganisch- und physikalisch-chemische Arbeiten anschlossen. Durch diese Mannigfaltigkeit seiner Forschungen nahm Victor Meyer unter den hervorragenden Chemikern seiner Zeit eine ganz besondere Stellung ein.

Seine ersten Forschungsarbeiten führte er in Baeyers Laboratorium aus; ich erwähne davon nur die Untersuchungen über die Isomerie in der Benzolreihe, welche

wesentlich dazu beitrugen, die zu Anfang der 70er Jahre auf diesem Gebiete herrschende Verwirrung zu zerstreuen. In Stuttgart folgte dann die Entdeckung der aliphatischen Nitrokörper, der sich bald darauf Untersuchungen über Nitrosoverbindungen und die Entdeckung der Oxime anschlossen. Weiter erinnere ich an seine Untersuchungen über die negative Natur organischer Radikale und über fettaromatische Azokörper. Die Ausarbeitung seiner Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte wurde schon erwähnt; von ihnen hat sich das Luftverdrängungsverfahren schnell in der Laboratoriumspraxis eingebürgert. Daran schlossen sich die „pyrochemischen Untersuchungen", welche u. a. zur Spaltung der Halogenmolekeln geführt haben. Von besonderer Wichtigkeit war ferner die Entdeckung des Thiophens und die Auffindung des Estergesetzes, durch welches die früher vereinzelten Erscheinungen der sterischen Hinderung in den Vordergrund des Interesses gerückt wurden.

Die Darstellung gliedert sich in zwei Abschnitte. Die erste enthält die Schilderung des Lebensganges, im zweiten ist die wissenschaftliche Lebensarbeit des Mannes im Zusammenhange dargestellt. Dabei konnte es aber nicht fehlen, dass die Arbeiten auch schon im ersten Teile berührt wurden, soweit sie das innere Leben beeinflussten, und weil die Briefe vielfach ganz davon erfüllt sind. Den Schluss bildet ein Anhang mit kurzen biographischen Mitteilungen über die im Texte erwähnten Personen.

Richard Meyer.

Handbuch der Radiologie von Erich Marx. Bd. IV. XXIII und 806 Seiten. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1917.

Das Handbuch der Radiologie hat schwer unter der Ungunst der Verhältnisse zu leiden gehabt; das vor dem Kriege im wesentlichen fertig vorliegende Manuskript hat jahrelang aus äusseren Gründen liegen bleiben müssen, so dass vor dem Druck ein Teil der Artikel hat neu bearbeitet, ein Teil mit Ergänzungen versehen werden müssen. Welch gewaltigen Umfang das Gebiet der Radiologie gewonnen hat, sieht man deutlich schon daraus, dass die in dem vorliegenden Bande behandelten 4 Abschnitte: Kanalstrahlen, Lichtbogen, Glühelektroden, Flammenleitung rund je 200 S. einnehmen. Keins von diesen Gebieten hatte bisher derartig umfangreiche zusammenfassende Bearbeitungen aufzuweisen, so dass das Erscheinen des Handbuchs als eine grosse Erleichterung für jeden auf dem Gebiete arbeitenden bezeichnet werden darf. Inhaltlich zerfällt der Band in 4 vollständig selbständige Monographien.

1. W. Wien: Kanalstrahlen. Die Messungen an Kathodenstrahlen hatten schon ein hohes Mass von Genauigkeit erreicht, als für die Kanalstrahlen die charakteristischen Grössen, ihre spezifische Ladung und ihre Geschwindigkeit erst der Grössenordnung nach messbar waren. Allerdings zeigten hier schon die ersten Messungen, dass man in den Kanalstrahlen materielle, den elektrolytischen Ionen ähnliche Teilchen vor sich hatte. Man sieht aus Wiens Darstellung sehr deutlich, wie sich anfangs das Hauptinteresse auf die Bestimmung der charakteristischen Konstanten vereinigte, dass es aber nach der Entdeckung des Dopplereffekts sich immer mehr dem Problem der Lichterregung zuwandte, für welches die im Kanalstrahl bewegten Teilchen sehr geeignete Lichtquellen darstellten, weil aus ihren charakteristischen Grössen mit einiger Sicherheit auf ihre materielle Konstitution und ihren augenblicklichen Zustand geschlossen werden konnte. Aus diesem Grunde sind die Arbeiten, in denen die Kanalstrahlen im wesentlichen als gut definierte und in gewissem Grade beeinflussbare Lichtquelle in Betracht kamen, in den Vordergrund getreten. Daneben sind die genaueren Untersuchungen der Art der

materiellen Träger in den letzten Jahren etwas in den Hintergrund gedrängt, obwohl sie noch keineswegs abgeschlossen sind und sogar erhebliches Interesse, auch für die Chemie, haben, weil sie die Existenz von gewissen positiv oder negativ geladenen oder neutralen Komplexen (z. B. H_3) aufdecken, die ohne diese Untersuchungen nicht zu vermuten gewesen wären, und deren Kenntnis, etwa für den Mechanismus von Gasreaktionen, besonders bei hohen Temperaturen, von Bedeutung werden kann. So ist z. B. auch die interessante Frage, in welcher Weise die von einem Kanalstrahlenbündel ausgeübten chemischen Reaktionen auf seine positiven, negativen und neutralen Bestandteile, Atome oder Moleküle zu verteilen sind, nur gelegentlich untersucht worden. Der Wiensche Bericht gibt ein ausgezeichnetes und vollständiges Bild von unseren Kenntnissen auf dem Gebiete der Kanalstrahlen, zu dessen Erforschung von den verschiedensten Richtungen her er selbst durch zahlreiche Untersuchungen beigetragen hat.

2. A. Hagenbach: Lichtbogen. Über den Lichtbogen gibt es eine so reiche Literatur, dass der Verf. sich für manche Teile damit begnügt hat, auf ausführlichere Monographien hinzuweisen. Die Untersuchungen über dieses Gebiet sind zu einem grossen Teile mit Rücksicht auf die technische Verwendung des Lichtbogens in der Beleuchtungstechnik angestellt worden. Hier handelt es sich hauptsächlich darum, den Lichtbogen als Teil eines elektrischen Stromkreises zu betrachten, und es genügt für die meisten Zwecke, wenn man dem Lichtbogen gewisse empirische Konstanten beilegt, die sein Verhalten in elektrischer Beziehung rein formal zu beschreiben gestatten. Die empirische Ayrtonsche Formel und die Simonsche Lichtbogentheorie bilden hier das Gerippe, um welches das reichhaltige Beobachtungsmaterial aufgebaut wird. Der Wichtigkeit, welche der Lichtbogen für die Erzeugung von elektrischen Schwingungen, auch für die drahtlose Telegraphie, gehabt hat, wird durch ausführliche Besprechung der einschlägigen Arbeiten und Methoden Rechnung getragen. Von der eigentlichen „Elektronik“ des Bogens weiss man noch sehr wenig; jedenfalls ist man, wie der Verf. mit Recht hervorhebt, noch weit davon entfernt, etwa die Charakteristik des Bogens aus den Materialkonstanten und den Ionengrössen angeben zu können. Die praktisch und theoretisch wichtigen Untersuchungen über die Strahlung des Bogens werden in einem kurzen Kapitel sehr gut verständlich gemacht. Das Schlusskapitel über chemische Vorgänge im Bogen hat wohl etwas an aktuellem Interesse eingebüsst, seitdem die Stickstoffgewinnung auf anderem Wege bequemer geworden ist, doch bieten sich hier der Chemie noch ausreichende Arbeitsmöglichkeiten; ganz abgesehen davon, dass der elektrische Lichtbogen uns die höchsten erreichbaren Temperaturen zur Verfügung stellt. Die interessanten Lummerschen Versuche, Kohlenstoff zu schmelzen, sind neben anderen neueren Arbeiten in einem kurzen Nachtrage behandelt. Wer über den Lichtbogen Belehrung sucht, wird sie in dem Aufsatze in reichem Masse finden. Bei einer neuen Bearbeitung sollten die sprachlichen Härten, die an zahlreichen Stellen bei der Lektüre stören, vermieden werden.

3. O. W. Richardson: Glühelektroden. Der Verf. gibt eine ausführliche und klare Darstellung des Gebiets, an dessen experimenteller und theoretischer Erschliessung er selbst grossen Anteil gehabt hat. Das Interesse an den Erscheinungen in der Nähe von glühenden Elektroden lag bis vor kurzem zum Teil darin, dass aus ihnen gewisse Rückschlüsse auf den Zustand der Elektroden im Innern der Metalle gezogen werden konnten, zum Teil darin, dass die Zustände ausserhalb der Elektroden mit Hilfe der Methoden der kinetischen Gastheorie und der Thermodynamik untersuchbar waren. Seit Abschluss des Berichtes durch den Verf. und der Ergänzung durch den Herausgeber, haben die Erscheinungen an Glühelektroden aber auch praktisch eine sehr grosse Be-

deutung dadurch erlangt, dass Apparate mit Glühelektroden sowohl Sende- wie als Empfangseinrichtungen in der drahtlosen Telegraphie eingeführt sind, wo sie — wenigstens für den Empfang — zum Teil als unentbehrlich bezeichnet werden müssen. Die diesbezüglichen Arbeiten und Methoden haben in dem 1917 erschienenen Bande aus militärischen Gründen natürlich noch nicht aufgenommen werden können; wer aber die Methoden der modernen drahtlosen Telegraphie verstehen will, wird sich über ihre Grundlagen, soweit sie auf den elektrischen Vorgängen an Glühelektroden beruhen, in der vorliegenden Darstellung sicher und gut unterrichten können. Von chemischem Interesse sind noch die Reaktionen zwischen Glühelektroden und den Gasresten in stark evakuierten Gefässen, wie sie hauptsächlich von Langumir studiert wurden in sorgfältigen Untersuchungen, von denen die ersten noch besprochen sind. Ein Kapitel über die durch glühende Metalle hervorgerufene positive Ionisierung, bietet manchmal interessante Berührungspunkte mit den Kanalstrahlen, eins über die Ionisation durch heisse Salze mit der Flammenleitung.

4. E. Marx: Flammenleitung. An Flammen wurden die ersten eingehenderen Untersuchungen über die Leitung der Elektrizität durch Gase gemacht. Die Verhältnisse sind hier aber so verwickelt, dass sie bisher noch nicht klar übersehen werden können. Es liegt das einmal wie beim Lichtbogen daran, dass die Schwierigkeiten, welche die hohen Temperaturen den elektrischen Messungen bereiten, ausserordentlich gross sind, zum anderen daran, dass in der Flamme wie im Kanalstrahl chemische Reaktionen, Umladungen u. dgl. eine grosse Rolle spielen, die noch nicht in den Einzelheiten aufgeklärt ist. Der Verf. hat sich der grossen Mühe unterzogen, das umfangreiche Material aus experimentellen und theoretischen Arbeiten übersichtlich zusammenzustellen; gerade hier ist diese Zusammenstellung besonders wichtig und wertvoll, weil die theoretischen Ansätze noch nicht in allen Punkten befriedigen. Die theoretischen Vorstellungen rühren im wesentlichen von Lenard her, der Verf. bespricht sie in grossen Zügen und stellt ihnen dann seine eigene Theorie der Flammenleitung gegenüber, deren Grundannahme der lichtelektrische Effekt an den in der Flamme vorhandenen Metallatomen ist. Eine exakte Prüfung der theoretischen Anschauungen ist an dem vorliegenden experimentellen Material zum Teil noch nicht möglich. Auch von dem Studium der elektrischen Erscheinungen in Flammen aus bietet sich die Möglichkeit, dem Problem der Lichterregung näher zu kommen; sie wird im Anschluss an Lenardsche Vorstellungen vom Verf. am Schluss seiner Ausführungen kurz gestreift.

F. Harms.

Jahrbuch der Elektrotechnik. Herausgegeben von Dr. Karl Strecker. Siebenter Jahrgang 1918. VIII + 212 Seiten. München und Leipzig. R. Oldenbourg, 1919. Preis M. 24.— + 10%.

Der Bericht über das Jahr 1918 hat wie die unmittelbar vorhergehenden die ausländische Literatur leider nur mangelhaft berücksichtigen können; die Nachtragung ist für später beabsichtigt. Für die Leser der Zeitschrift sind von besonderem Interesse die Abschnitte über Elemente und Akkumulatoren, wissenschaftliche Elektrochemie und die sehr gut abgefassten Artikel über Magnetismus, elektrische Lichtquellen, elektrische Einheiten, Messinstrumente und Messverfahren, in denen einige interessante neue Anordnungen auffallen.

C. D.
